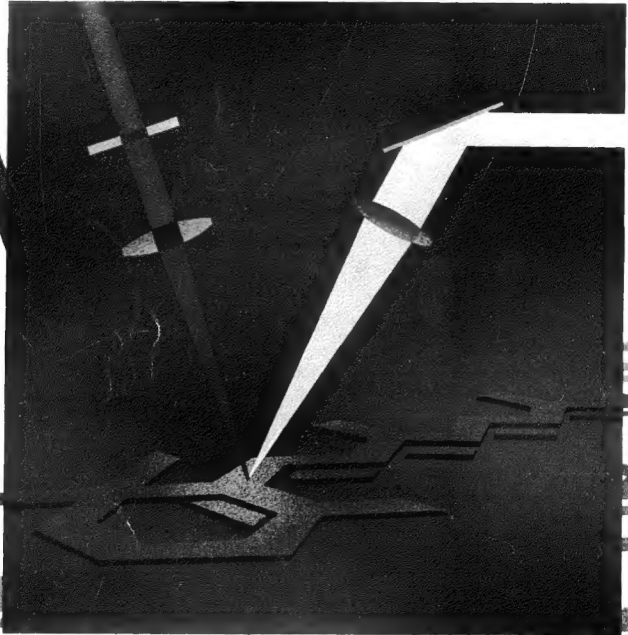


فرص في

الكيمياء

اليوم وغدا



أكاديمية البحث العلمي و التكنولوجيا

١٩٩٧

جمهورية مصر العربية
وزارة الدولة لشئون البحث العلمى
أكاديمية البحث العلمى والتكنولوجيا
مشروع التعاون العلمى والتكنولوجى

فرص في

الكيمياء

اليوم وغدا

OPPORTUNITIES IN

Chemistry

TODAY AND TOMORROW

صادر عن الأكاديمية القومية للعلوم - واشنطن - الولايات المتحدة الأمريكية
ترجمة إلى العربية الدكتور شريف قنديل
بتصريح من الأكاديمية القومية للعلوم (بأمريكا) والدكتورة جانيس كونرود والسيدة جين بيمنتال



فرص في

الكيمياء

اليوم وغدا

تأليف

جورج سي . بيمنتال

جامعة كاليفورنيا - بيركلي

جانيس أ. كونزود

قاعة لورانس للعلوم - بيركلي

ترجمة

شريف قنديل

معهد الدراسات العليا والبحوث

جامعة الإسكندرية

المراجعة العلمية

عبد المجيد كيوان

جامعة الإمارات العربية المتحدة

شريف قنديل

معهد الدراسات العليا والبحوث

جامعة الإسكندرية

المراجعة اللغوية

فتح الرحمن التني

جامعة الخرطوم

وجامعة الإمارات العربية المتحدة

تصدير

يشير صدور الترجمة العربية لكتاب " فرص في الكيمياء " اليوم وغدا " قضايا كثيرة:

أولها : قضية العلم ودوره في تطوير الأمم فالعلم يمثل المسار الأساسي للتطور التكنولوجي والاقتصادي الذي يسعى لمجابهة الفقر بل لتوفير الرخاء والرفاهية للشعوب ، وما أخرجنا إلى ترسيخ هذا المفهوم في مجتمعتنا ، وخلق الآليات التي تحول هذا العلم إلى واقع.

ثانيها : قضية البحث العلمي الهادف ، والذي يسعى إلى مجابهة مشاكل المجتمع الإنساني، بحيث تصبح الكرة الأرضية مكانا أرحب للحياة وأطيب للعيش ، ولا يتأتى ذلك إلا بدراسة جيدة للمشاكل ، وتحليلها بشكل علمي متكامل ، ودعوة الخبراء والمتخصصين لوضع الحلول، والتخطيط الشامل لتطبيق هذه الحلول بشكل منظم متكامل.

ثالثها : قضية الترجمة العلمية، فما أخرجنا للاطلاع على الأعمال العلمية الرائدة وترجمتها إلى اللغة العربية ، وهذه عملية تحتاج إلى تنظيم حتى نعرف لم نترجم ، وكيف نترجم، ولمن نترجم، ومن الذي يترجم.

وأبعدها : قضية الكتابة العلمية المبسطة : والتي تمثل أحد الآليات الأساسية لتعزيز الوعي العلمي والتكنولوجي في الوطن ، وهي تستحق اهتماما ودعما ورعاية.

كل هذه القضايا متشابكة ومتكاملة، وهي محل اهتمام وزارة الدولة لشئون البحث العلمي في مصر ، ورعاية مثل هذه المترجمات يؤكد إيمان الوزارة بمثل هذه القضايا والسعى إلى مجابعتها .

بقى أن أسجل تقديري للسيد الأستاذ الدكتور / شريف قنديل الذي بذل كل الجهد لترجمة هذا الكتاب والذي يشرفني المكتبة العربية ، وأتوجه بالشكر للسادة المراجعين وكل من ساهم في إخراج هذا العمل الجاد متمنيا لمصر ووطننا العربي كل التقدم والرفق.

أ.د. فينيس كامل جودة
وزيرة الدولة لشئون البحث العلمي

مقدمة المترجم

ترجمة كتاب "قرص في الكيمياء : اليوم وغدا" من اللغة الإنجليزية إلى اللغة العربية لها خلفية أود أن أشرك فيها القارئ، حتى وإن عكست في بعض جوانبها انطباعات شخصية، فلقد أعرب لى الأستاذ الدكتور مصطفى السيد - أثناء زيارته لمصر لإلقاء محاضرة فى الجمعية العربية لعلم المواد بالأسكندرية - وكان وقتها أستاذ الكيمياء بجامعة كاليفورنيا بلموس أنجلوس - عن أمنيته أن يترجم هذا الكتاب القيم إلى اللغة العربية ليصير فى متناول القارئ العربى ، وأبدى رغبته فى أن أتابع ذلك الأمر مع الأستاذ الدكتور صلاح مرسى ، الذى كان وقتها أميناً للمجلس الأعلى للجامعات فى مصر.

ذهبت النسخة الإنجليزية إلى الأستاذ الدكتور صلاح مرسى.. وشاء المولى عز وجل أن يختاره إلى جواره وهو فى قمة العطاء والحيوية ليترك فراغا كبيرا فى حقل العمل العلمى فى مصر، كما شاعت لى الظروف أن أتقل للعمل بجامعة الإمارات العربية المتحدة لبعض الوقت.

وفى زيارة للأستاذ الدكتور مصطفى السيد إلى جامعة الإمارات العربية المتحدة لإلقاء محاضرة بقسم الكيمياء بها تحدثنا فى الموضوع مجدداً، وأبدت رغبتي فى استكمال المشروع ، وما هى إلا أيام عقب عودته إلى أمريكا حتى اتصلت بى السيدة بيمنتال - أرملة المؤلف - وقالت لى أنها تود إنجاز هذه الترجمة إهداء لذكرى زوجها الراحل مؤلف الكتاب - الأستاذ الدكتور جورج بيمنتال.

وهكذا التقيت مع السيدة بيمنتال فى مشروع له دوافع عاطفية لدى كل منا - فهى تود ترجمة الكتاب استكمالاً لرسالة زوجها الذى أحبته ، وأنا أود إنجاز الترجمة استكمالاً لرسالة أستاذ أحببت فيه قيمة العلم والعطاء والعمل.

ولكن لو تجاوزنا الدوافع العاطفية، فهل يوجد مبرر غيرها لترجمة هذا الكتاب ؟

حين اطلعت على هذا الكتاب لأول مرة أحسست وكأننى شجى لفى طبقة ، فهذا الكتاب يهيم بك فى أفانق تتجاوز حدود العقل والخيال ، وأتصور أن هذا الكتاب - رغم أنه نشر منذ نحو تسع سنوات - إلا أن قيمته تفوق حدود الزمان. ورغم أنه يتمثل بالولايات

المتحدة الأمريكية إلا أن مفاهيمه تتجاوز حدود المكان. فهو يسجل تطور الفكر العلمي في مجال الكيمياء ويتجاوزه إلى حدود القرن القادم، كما أنه يحقق الموازنة المستحيلة بالاعتداد بقدر الإمكان عن المصطلحات والمعادلات الكيميائية مع الاحتفاظ بالرصانة العلمية. ولعل لا أجانِب الحقيقة لو قلت أن مثل هذا الكتاب يمثل تسجيلًا للتراث العلمي المعاصر في مجال الكيمياء، فهو يصف الجبهات المعاصرة في بحوث الكيمياء ودور الكيمياء في تلبية احتياجات المجتمع. ولقد التزمت بالأصل قدر طاقتي مع تصرف في أضيق نطاق، وحين أضفت كلمة أو عبارة لتوضيح المعنى أو لمواحة المفاهيم التراثية والحضارية فإنتى وضعتها بين [أقواس مربعة] .

وأسلوب الحصول على مادة ذلك الكتاب يستحق التأمل، فلقد عملت لجنة تحت رعاية المجلس القومي للبحوث بالولايات المتحدة الأمريكية مكونة من ستة وعشرين من العلماء المتميزين - شملت التخصصات الفرعية في الكيمياء في كافة المجالات الأكاديمية والصناعية والحكومية، ولقد استعانت هذه اللجنة المكونة من قيادات العلماء، بأكثر من ثلاثمائة وخمسين باحثًا لاقتراح الموضوعات وإعداد الأوراق، واستغرق الأمر عملاً دؤوباً ثلاث سنوات. وقامت أكاديمية العلوم الأمريكية بنشر نتائج جهد اللجنة لأول مرة عام ١٩٨٥، ثم روجع وحدث ونقح ليصدر بعد ذلك بعدة سنوات في شكل مبسط ومفهوم لغير المتخصصين في علم الكيمياء. ويعطى ذلك الأسلوب في حد ذاته نموذجاً لاهتمام الدول المتقدمة بالعمل في حقل العلوم بشكل مؤسسي، والإصغاء إلى رأى العلماء والتأمل في رؤيتهم التي تشكل ملامح المستقبل.

وتعلمت من ترجمة هذا الكتاب - إلى جانب الكيمياء - أموراً أخرى عديدة؛ أولها أن الترجمة فن صعب، حتى إنني أوشكت في أكثر من مرحلة أن أترك أمر ترجمة هذا الكتاب لولا دوافع عاطفية - لى ونغبرى - سبقت الإشارة إليها. وأدركت أن الترجمة العلمية تحتاج إلى إعداد كوادر متخصصة، وأن العائد من ذلك سيكون له فائدة هائلة لمجتمعاتنا، ولعل الهيئات العربية التي تهتم بالثقافة والعلوم تولي اهتماماً بهذا الجانب. الأمر الثانى أننى شعرت أن هناك تبايناً غريباً في تعريف المصطلحات العلمية، فأتصجب أن كتاباً علمياً مترجماً في مصر قد لا يفهم يسورياً، وأن كتاباً علمياً مؤلفاً يسورياً قد لا يقرأ بمصر، وهما قطرا الدولة العربية المتحدة في حقبة من الزمان! ولعلنا نحتاج إلى مجمع لغة عربية موحد يهتم بأمر تعريف المصطلحات العلمية، وهو مشروع يستحق تضافر جهود المثقفين

والمستولين في العالم العربي على حد سواء. الأمر الثالث - والأخطر - والذي أشير إليه على استحياء، أن العمل العلمي عندنا يحتاج بلا شك إلى طفرة نوعية حتى يتواءم مع ما يجري في العالم الحديث، وأن البحث العلمي بدون رؤية شاملة ومفصلة أشبه بمعزوفة بدون نوتة موسيقية، تتحول - رغم كفاءة الموسيقيين - إلى صوت ناشز وطبل أجوف.

يبقى بعد ذلك أن أسجل شكرى للأستاذ الدكتور على حبيش الذي وافق برؤية العالم الثاقبة على ترجمة وطبع هذا الكتاب تحت رعاية أكاديمية البحث العلمي والتكنولوجيا بمصر إبان رئاسته لها، والأستاذ الدكتور فوزى الرفاعي المدير التنفيذي لمشروع التعاون العلمي والتكنولوجي بأكاديمية البحث العلمي والتكنولوجيا مع الوكالة الأمريكية للتنمية الدولية على تعاضده ومتابعته أمر إنجاز ترجمة هذا الكتاب.

وفي النهاية ما كان لهذا الكتاب المترجم أن يخرج بصورته الحالية لولا المراجعة العلمية الدقيقة للأستاذ الدكتور عبد المجيد كيوان، رئيس قسم الكيمياء بجامعة الإمارات العربية المتحدة فلقد تعلمت منه كثيرا بمشاركتي إياه في مراجعة هذا الكتاب، واستمعت بالعمل معه، كما أشكر الأستاذ الدكتور إبراهيم الإبراهيمي الأستاذ بالجامعة الأردنية وجامعة الإمارات العربية المتحدة على توضيحه ما غمض على من أمور التقنيات الحيوية (وهي كثيرة)، ومعاونته في صياغة بعض التعبيرات المتخصصة في البيولوجيا، كما أسجل شكرى العميق للدكتور فتح الرحمن التني المدرس بقسم اللغة العربية بجامعة الخرطوم وجامعة الإمارات العربية المتحدة على تنقيح هذا الكتاب لغويا، وصبره الشديد معي في ضبط الأرقام ومراجعة معاني المصطلحات، كما أشكر السيدة نادية السيد والآتسة آمال حسين بجامعة الإسكندرية لتحويلهما خطي غير المقروء إلى مطبوعة منسقة.

وأود أن أسجل شكرى الخاص للأستاذ الدكتور على الخولي الأستاذ بقسم الكيمياء بكلية العلوم بجامعة الإسكندرية لإضافته القيمة العلمية واللغوية، ومناقشاته البناءة التي أنرت هذا العمل.

لقد أنجزت ترجمة هذا الكتاب خلال فترة عملي بجامعة الإمارات العربية المتحدة وهي فترة طيبة أذكرها بمشاعر الود وكثير من الامتنان لما أتيت لي من وقت وإمكانات.

وأخيرا وليس آخرا، أشكر زوجتي نهى، وحسين شريف قنديل، صبرهما - وبشرى الصابرين هي الجنة !

شريف قنديل

إهداء المترجم

أهدى هذا العمل إلى ذكرى صلاح الدين مرمى ، الذى غرس فكريا جديدا فى حقل العمل العلمى فى مصر ، ورعاه بجهده ، ورواه بستين عمره ، فلما مات بقى الغرس مشمرا.

سليم قنبري

شكر خاص

إلى الأستاذة الدكتورة فينيس كامل جوده وزير الدولة للبحث العلمى لرعايتها المخلصة
لكل نشاط علمى جاد فى مصر، ولالأستاذ الدكتور حمدى عبد العزيز مرسى رئيس أكاديمية
البحث العلمى لرعايته وتمنيده لإصدار هذا الكتاب.

المترجم

إهداء المؤلف

أود أن أهدي هذه الترجمة من "قرص في الكيمياء : اليوم وغدا" الحبيب والمؤلف المشارك النابه الدكتور جورج سى بيمتال. وليس مستغرباً أن يستمر العمل الذى كرس حياته من أجله فى تنوير وإثراء الآخرين - مستمرا حتى بعد مماته. وعلى الرغم من أن هذه المطبوعة هى مجرد واحدة من إنجازاته فى حياة مهنية مدعمة بالأعمال الرائعة، إلا أنها على وجه الخصوص ترمز بطرق عديدة إلى مجهودات فترة حياته. لقد كان والذى داعية لا يهدأ لعلم الكيمياء، ولقد كانت رغبته العارمة هى أن تصبح الكيمياء فى متناول كل الأشخاص الصغار من كل دروب الحياة حتى تمكنهم من بناء شخصية تنتمى إلى الوطن ، وقادرة على صناعة قرارات مسئولة تقوم على المعرفة حول استخدام الكيمياء فى هذا العالم. ولقد كانت أمنيته أن يصبح جمهور العامة متفهما للدور الشامل الذى تلعبه الكيمياء فى حل مشاكل البشرية والاستجابة لحاجات المجتمع. كما كانت رغبته فى المقام الأول أن يشرك هؤلاء الأفراد الذين قد يهتموا بدراسة هذا المجال المدهش فى عزمه غير المكبوح ، ويحفزهم ويشيرهم ويشجعهم.

ويفتح "قرص في الكيمياء اليوم وغدا" الباب للمستقبل، وعالما من الاحتمالات يسمح للقراء بالوصول إلى الآفاق الفنية الواعدة لبحوث الكيمياء المعاصرة.

جانيس أ. كوزنود

(أبوجين - أوريجون يوليو ١٩٩٦)

تقديم

بنى هذا الكتاب على " فرص في الكيمياء " والذي وصف جبهات البحوث المعاصرة للكيمياء والفرص المتاحة للعلوم الكيميائية لتلبية احتياجات المجتمع. وحتى يتسنى تحقيق هذه الغاية الطموحة فلقد اختيرت لجنة من ٢٦ عالما مرموقا تحت رعاية المجلس القومي للبحوث . ولقد مثلت اللجنة بشكل موسع التخصصات الفرعية للكيمياء ، والمواقع الجغرافية ، وكافة البحوث الأكاديمية والصناعية والحكومية . ولقد طلب هؤلاء العلماء الرئيسيون من أكثر من ٣٥٠ باحثا كيميائيا أن يقترحوا موضوعات وأن يعدوا أوراقا عن البحوث في جبهات الكيمياء. وبعد ثلاث سنوات من الجهد الفكري، اكتمل فرص في الكيمياء في أكتوبر ١٩٨٥ ونشرته المطبعة الأكاديمية القومية.

والآن، لقد راجعنا فرص في الكيمياء في محاولة لجعل هذا المسح الشامل للكيمياء الحديثة في متناول اليد بشكل أكثر اتساعا. وهدفنا الرئيسي هو جعل هذا الكتاب ذا قيمة عظيمة لمختلف القراء وذلك بإعادة تنسيق المحتوى ، وضبط المصطلحات الفنية، وإضافة شروح واقتراحات بإجراء قراءات إضافية . ونحن نؤمن بأن هذا الكتاب : فرص في الكيمياء اليوموغدا سوف يشكل مصدرا مثيرا للمعلومات ، وقراءة مكملة لمقررات الدراسة الثانوية المتقدمة، ولمقررات كليات العلوم الموجهة لغير العلماء المتخصصين في العلوم، ونحن نثق بأنه سوف يقوم أيضا بإعداد مدرسي الكيمياء لكافة مراحل ما قبل الجامعة بخلفية مرجعية هامة.

وفي النهاية ، نأمل بأن يجد جميع هؤلاء الذين يتطلعون إلى مستقبل مشرق في الكيمياء ، وهؤلاء الذين حفزتهم الآفاق المتعددة التي تفتحها تقدمات الكيمياء، وهؤلاء المهتمون بإيجاد التوازن الصعب بين تعظيم الفوائد وتقليص المشاكل ، نأمل أن يجدوا هنا الكتاب هاديا وموجيا.

جورج سي. بيمتال

جانيس أ. كونرود

(بيركلي ، كاليفورنيا)

المحتويات

١	الفصل الأول - مقدمة
	بغير إخبار أن يكون هناك عقد و أن تكون هناك أي مشكلة ٥
٧	الفصل الثاني - جودة البيئة من خلال الكيمياء
٢٧	الفصل الثالث - الحاجات الإنسانية من خلال الكيمياء
	لقلاع الأعشاب الشريفة ٢٨
	- مزيد من الغذاء ٣٠
	- الجمال سطحى نقط ٤٨
	- عمليات جديدة ٥٠
	قلب يمدد للأثيريوم بالطلقة ٦٦
	مزيد من الطلقة ٦٨
	العصر الحجري، العصر الحديدي، عصر المتبامرات ٨٨
	منتجات ومواد جديدة ٩٠
	لدغة للثعبان - R_{Y} ١٠٨
	- صحة للفنسل ١١٠
	الرجل القارض للكولستيرول ١٣١
	التقنيات الحيوية ١٣٣
	السوائل المغناطيسية - احتمالات جذابة ١٤٧
	مكسب للتصليدية ١٤٩

الفصل الرابع - جبهات ثقافية في الكيمياء

الزمن الذي يستغرقه تحريك الذيل ١٦٥

التحكم في التفاعلات الكيميائية ١٦٧

جلك وجذع شجرة نول للصويا ١٩٤

التعامل مع التعقيد الجزيئي ١٩٦

شبيه مقابل لا شبيه ٢١٥

رفاهية قومية ٢١٧

الفصل الخامس - الأجهزة في الكيمياء

ضوء الليزر الوميضي ٢٤١

التجهيزات لدراسة التفاعلات الكيميائية ٢٤٣

اللمعة لتتلا تحب المركبوس ٢٥٥

تجهيزات تتعامل مع التعقيد الجزيئي ٢٥٧

سيس بلاتين : النوع لقوى المسامت ٢٧٥

التجهيز والرخاء القومي ٢٧٧

لحص حساء الدخاب [الدخان الضبابي] ٢٩٣

الفصل السادس - معادلة الخطر والفائدة في الكيمياء

مكتبات في الفضاء ٣٢١

الفصل السابع - فرص العمل والتعليم في الكيمياء

الفصل الأول

مقدمة

هذا كتاب عن الكيمياء، يحكى كيف تتداخل الكيمياء فى حياتنا، ويتحدث عن أفاق جديدة للكيمياء تم فتحها، والفرص التى قد تتج من خلالها. ويحكى عن مدى مشاركة الكيمياء فى وجودنا وثقافتنا ومستوى معيشتنا. ويبين كيف تتمركز الكيمياء بين العلوم حين يتم استخدامها من أجل تلبية احتياجات الإنسان، كما يوضح أهمية المواد الكيميائية لبقائنا وحياتنا.

والسؤال الآن: ماهى المادة الكيميائية؟

ربما تكون إجابتك جاهزة - د.د.ت. DDT، الوسيط البرتقالي، الداي لكسين، هذه كلها كيماويات. نعم هى كذلك حقاً، مثلها مثل السكر والملح، الهواء والاسبرين، الثلبن والمنفسويوم. الجروتين والبنسلين - هذه كلها كيماويات. نحن أنفسنا مكونون تماماً من مواد كيميائية.

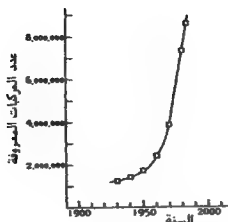
ولكن ماذا عن التغيرات التى نراها حولنا: فسمامير الحديد تصدأ، والأعشاب تنمو، والخشب يحترق؟ نحن نرى هنا مجموعة من الكيماويات تتحول إلى مجموعة أخرى من الكيماويات. والكيمياء هى العلم الذى يهتم بهذه التغيرات. وبدون هذه التغيرات - والتى نقصد بها التفاعلات الكيميائية - لأصبحت الأرض كوكباً عديم الحياة. فنبات الفول يأخذ ثلثي أكسيد الكربون من الهواء، والماء من التربة، لينتج الكربوهيدرات من خلال سلسلة مذهشة من التفاعلات الكيميائية تسمى التخليق الضوئي Photosynthesis، وكل العمليات الحيوية - التى تحدث فى الكائنات الحية - هى تفاعلات كيميائية. وجميع الأشياء التى نستخدمها، أو نلبسها، أو نسكنها، أو نركبها أو نلعب بها، قد تم إنتاجها من خلال تفاعلات كيميائية يتم التحكم فيها. وهذه هى مهنة الكيميائيين: تصميم التفاعلات التى تحول المواد الكيميائية التى نجدها حولنا إلى مواد كيميائية تشبع احتياجاتنا. نحن نحتاج إلى الترانزستور المصنوع من السيليكون فى حاسباتنا الآتية، إلا أننا لا نجد سيليكون - بشكله المطلوب - فى

الطبيعة حولنا، ونجد السليكا بدلا منه في شكل رمال على كل شاطئ. ومن خلال الكيمياء تتحول السليكا إلى عنصر السيليكون. نحن نريد مادة كيميائية ذات فاعلية ضد داء "باركنسون" [شلل الرعاش]، فيتصدى الكيميائيون لذلك بتحضير مركب كاربيدوبا الكيميائي، وهي مادة لا توجد في الطبيعة إلا أنها بالغة الفاعلية في العلاج الطبي. يود المساقون حرق ملايين الجالونلات من الوقود يوميا بالحد الأدنى من تلويث العادم للجو. ونجد جزءا من الإجابة في الحفاز المحول إلى مسورة عادم السيارة، بينما يكمن الجزء الباقي من الإجابة في المعالجات الكيميائية المدهشة للمواد الخام الموجودة بين أيدينا؛ الزيوت الخام - التي تتحول على نطاق هائل إلى كيماويات نقية تحترق بكفاءة في محرك سيارتك.

لقد نجح الكيميائيون في تلبية العديد من احتياجات مجتمعنا من خلال الفهم العميق للعوامل التي تؤثر في التفاعلات الكيميائية وتؤدي إلى التحكم فيها. وترجع جذور هذا الفهم إلى فكرة هامة تسمى النظرية الذرية التي تقوم على أن جميع المواد مكونة من جسيمات أصغر من أن ترى بالمجهر، وتسمى الذرات. وهناك حوالي مائة نوع أو أكثر من الذرات، لكل نوع منها خصائصه السلوكية المميزة؛ هذه هي "العناصر". وتمتلك تلك الذرات قدرات خاصة على التفاعل مع بعضها البعض لتكون تجمعات مماثلة من الذرات - تسمى الجزيئات - ولكل نوع من هذه الجزيئات مجموعة من الخصائص تنفرد بها؛ هذه هي "المركبات".

وتبين إنجازات الكيميائيين الذين استرشدوا بالنظرية الذرية مدى نجاحها، فلقد تم تخليق مايزيد عن سبعة ملايين مركب جزيئي، ويزداد معدل الاكتشافات كل عام. ويوجد جزء ضئيل فقط من هذه المركبات في الطبيعة، أما أغلبها فقد تم تصميمه وتخليقه بصفة خاصة ليأبى حاجة الإنسان أو لإختبار فكرة ما. ويحكى هذا الكتاب عن مدى تأثير هذه القدرة المتزايدة [في تخليق المركبات] في مجتمعنا، فيظهر لنا أن الكيمياء تلعب دورا حساسا في محاولة الإنسان لتغذية سكان العالم، واستخلاص مصادر جديدة للطاقة، وإمداد الجنس البشري بالملبس والسكن، وتوفير بدائل متعددة للمواد النادرة أو تلك التي تنضب مواردها، وتحسين الصحة وقهر المرض، وكذلك مراقبة البيئة وحمايتها. ويبين هذا الكتاب أن هناك فرصا هائلة في الكيمياء للتقدم من خلال البحوث الأساسية التي سوف تساعد الأجيال القادمة على التعامل مع احتياجاتها المتطورة.

لقد أصبحت الكيمياء عاملا حاسما في رضاء اقتصاديات الأمم بسبب تلبية احتياجات الإنسان. وعلاوة على ذلك، فإن ثقافتنا تسمى إلى التعرف على مكاننا في هذا الكون مما يعد سببا كليا لنشجيع تحريكتنا العلمية. فعلى سبيل المثال - لا يستحوذ شيء على اهتمام الإنسان أكثر من تساؤلاته عن طبيعة الحياة، وكيفية الحفاظ عليها. ويعتبر فهم الفعالية الكيميائية دعمة ضرورية لفهمنا المطلق للحياة لأن جميع العمليات الحيوية نتجت عن تغيرات كيميائية. ولذلك فإن الكيمياء - إلى جانب علوم الحياة - تسهم في المعرفة الإنسانية في مجالات ذات دلالة فلسفية شاملة.



المعرفة الكيميائية تنمو بسرعة

ولحسن الحظ، فإننا نجد أنفسنا في زمن يشكل فرصة خاصة للتقدم على جبهات الكيمياء المتعددة. وتأتي هذه الفرصة من تطور قدرتنا على سبر أغوار الخطوات الأساسية للتغيرات الكيميائية، وعلى التعامل مع التعقيدات الجزيئية الشديدة للجزيئات الحيوية في الوقت ذاته. وسوف نعرض بـاستمرار لاستخدام الكيميائيين لأحدث ثقافات الأجهزة ولكثرها تطوراً، والتي تسهم بشكل ملحوظ في تعجيل تقدم الكيمياء. ونأمل أن تكون قراءتك لهذا الكتاب ممتعة، وأن تطبيق رؤية جديدة للدور المفيد للكيمياء في حياتنا، وأن ينظر البعض إلى الكيمياء كمستقبل مهني مُرضٍ ومجزٍ.

الفصل الثاني

جودة البيئة من خلال الكيمياء

Environmental Quality Through Chemistry

بغير الدخار لن يكون هناك عائد و لن تكون هناك أى مشكلة

No Deposit, No Return, No Problem

فى كل عام - فى هذه البلاد [الولايات المتحدة الأمريكية] - نلقى أنا ولنت بملايين الأطنان من البلاستيك إلى البيئة، وتصل نسبة عالية منها إلى المحيطات - فى الولايات المتحدة الأمريكية تذهب تسعة ملايين طن من النفايات الصلبة مباشرة إلى البحر، وتلقى السفن التجارية وحدها ٦٦ مليون طن سنويا من النفايات فى البحر، وتكفى هذه النفايات لملأ ٤٤٠,٠٠٠ (أربعمائة وأربعين ألف) حجرة كبيرة (فى حجم فصل مدرسى)! وخلافا لما يعتقد الكثيرون، فإن فضلات البلاستيك تتحلل فى النهاية بمرور الوقت. وقد يستغرق ذلك خمسين عاما، كما قد يتراكم قدر كبير من القمامة أثناء هذه الفترة من الزمن. والبيئة البحرية حساسة على وجه الخصوص لتلك المشكلة، حيث يطفو البلاستيك الموجود فى القمامة على سطح الماء، وتظن الحيوانات البحرية - على سبيل الخطأ - أنه السمك الهلامي (قنديل البحر)، أو البيض، أو مكونات الغذاء الأخرى التى اعتادت تناولها. هذا بالإضافة إلى أن الحيوانات البحرية تقع فى شرك نفايات البلاستيك - التى تشمل المائدة وخمسين ألف طن من أدوات الصيد البلاستيكية - التى تلقى فى المحيط كل عام. وهناك وجه آخر سيء لتلك المشكلة يمكن ملاحظته فى المناطق القطبية الباردة، حيث تتراكم الفضلات، وتتبط البرودة القارسة عنيت تحللها الحيوى.

ولقد اتخذ الكيميائيون خطوة كبيرة نحو تخفيف أثر هذه المشكلة المزعجة، ويمكن العلاج فى تركيب البلاستيك ذاته. فالبلاستيك عبارة عن وحدات عديدة - متيلمرة - مصنوعة من مركبات بترولية الأساس، وهى تتكون من سلاسل طويلة لمجموعات جزيئية متكررة. ووجد الكيميائيون طرقا متعددة لإحداث تغييرات فى جزيئات البلاستيك حتى تصبح أكثر توافقا مع إحتياجاتنا البيئية. وأحد هذه الطرق هو الوصل الكيميائى لمجموعات جزيئية حساسة ضوئيا على مسافات متساوية فى السلسلة الجزيئية المعلاقة. وحين يتعرض البلاستيك المصنوع من هذا المتيلمر لضوء الشمس، تمتص هذه المجموعات الضوئية للحساسية الإشعاع [الضوئى]، وتؤدي بالمتيلمر إلى التفكك فى تلك المناطق، ثم تقوم الطبيعة بالبقاء، حيث تصبح الجزيئات الصغيرة الناتجة سهلة التحلل بيولوجيا. عجب! بلاستيك يتحلل ضوئيا! إن إدخال مجموعات كيتون فى المتيلمرات للشاتعة (مثل البولى ستيرين أو البولى إيثيلين) أصبح يجعلها ذات أهمية خاصة كمواد قابلة للتحلل

الضوئي. ومثل هذه المتغيرات المستبدلة [إجزيًا] بالكيتون ثابتة في الضوء الصناعي، ولا تقوم بالتفاعلات الكيميائية إلا حينما تتعرض لموجات ضوئية قصيرة مثل تلك الموجودة في ضوء الشمس. وهناك طريقة أخرى لتفصيل جزيئات طويلة من البلاستيك تتاسب احتياجات الطبيعة بإلخال مجموعات جزيئية تعتبر شبيهة ولذيذة لبعض الكائنات الدقيقة الموجودة في البيئة، وتقوم هذه الكائنات المجهرية للنهمة بمهمة تحطيم الجزيئات الطويلة إلى أجزاء أصغر. والأمل معقود - بمساعدة مثل هذه الابتكارات - أن يأتي يوم تتعامل فيه مشكلة نفايات البلاستيك؛ وتضمحل ثم تتلاشى.



الفصل الثاني

جودة البيئة من خلال الكيمياء

Environmental Quality Through Chemistry

يحاول كل مجتمع أن يوفر لأفراده غذاءً كافياً ومأوى مناسباً وبيئة صحية، وحين يتم تأمين هذه الاحتياجات الأساسية، يتحول الاهتمام إلى الراحة والرفاهية. ويقتد ما يتحقق من كل هذه التطلعات تتحدد جودة ونوعية الحياة. إلا أن الأمر غالباً ما يتطلب خيارات معينة، حيث يمكن تحقيق أحد هذه القيم أو بعضها عموماً بسهولة على حساب القيم الأخرى. واليوم نجد أن رغبتنا في إيجاد وفرة من البضائع الاستهلاكية، أو الطبقة، أو سهولة الانتقال، تتعارض مع الحفاظ على بيئة صحية. ولقد أصبح أحد هموم وقتنا الحاضر هو حماية بيئتنا في مواجهة تعداد سكاني عالمي متزايد، وتركيز مستمر للكثافة السكانية في الحضر، ومستويات معيشية أخذت في الارتفاع.

وتدهور البيئة - المصاحب بتهديدات للصحة وتآكل نظم التنوير [التوافق البيئي] - ليس بظاهرة جديدة، فقد لوحظ تمكيد الإنسان لصفو البيئة منذ عصور التاريخ الأولى المدونة. وبدأت مشاكل الصرف الصحي مع مولد المدن. وقيل أن يحد القرن العشرين بزمان طويل، بليت مدينة لندن بتلوث الهواء الناجم عن التيرين المستخدمة في فتتفة والطبخ. ولقد كان قصر عمر عمال نظافة لمدلخن النتاج عن إصابتهم بالمسرطان أحد الأمثلة المبكرة لمشكلة التلوث الصناعي، وهو ما يمكن أن نعزبه الآن لفتترات التعرض الطويلة للسناج، ومحتوياته الضئيلة من المواد المسرطنة [المسببة للمسرطان] (الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأتوية).

وقد نجد بعض العزاء - مع ذلك - في كون التلوث البيئي ليس اكتشفاً جديداً، حيث يزاد تعداد سكان العالم باستمرار، بينما تنمو المدن بسرعة أكبر، ويزداد معدل استهلاك الفرد للطاقة واستخدمه لها بانضطراد. ولقد أصبحت مشاكل التلوث أكثر وضوحاً، فنلاحظ الآن تفاعلات دقيقة في العالم حولنا، ونكتشف تأثيرات

ثقافية مرت دون أن نلاحظها من قبل. فقد بدأ عدد من الاختلالات البيئية في الظهور على المستوى العالمي. و تذكرنا الحوادث الصناعية المارسة - مثل تلك الحادثة في بويل بالهند وسيفيزو بيطاليا - بأن الإنتاج على نطاق واسع لتلبية احتياجات المستهلك قد يتطلب التعامل مع كميات كبيرة من مواد مخزونة لها خطورة كامنة. ويوضح الحادث المأساوي في بويل هذه المشكلة، فقد حدث في دولة إيتاليت بالجماعة، واستخدمت المواد السامة لتصنيع منتجات حافظت على آلاف الأنفس سنويا عن طريق زيادة كميات الإمداد والتموين الذاتي.

وفي الجانب الإيجابي، فإننا نجد وعيا عاما كبيرا بأهمية الحفاظ على جودة البيئة، ففي الولايات المتحدة الأمريكية، أيدى معظم المواطنين - من ذوي الانتماءات السياسية المتباينة - استعدادهم لدفع المزيد من المال من أجل منتجات تحافظ على البيئة (مثل وقود السيارات الخالي من الرصاص)، وكذلك دفع مزيد من الضرائب لتحسين بيئتهم. ولقد بدأت هذه الممارسات تنتشر خارج الولايات المتحدة الأمريكية؛ وهو عامل هام للحفاظ على البيئة من المشاكل ذات الطبيعة الكونية.

وتتطلب الاستراتيجيات الفعالة لتأمين البيئة من حولنا معرفة وفهما ملائمين، فلا بد وأن نكون قادرين على الإجابة على الأسئلة التالية :

* ماهي المواد التي نجدها في الهواء والمياه والتربة والغذاء، ويحتمل ألا تكون مرغوبة؟

* من أين أتت هذه المواد؟

* ماهي الخيارات المطروحة لأمنا - من حيث المنتجات أو العمليات البديلة - لنقل أو نقضي على المشاكل

المعروفة؟

* كيف تعتمد درجة الخطورة على مقدار التعرض لمادة بذاتها ؟ وكيف نختار من بين البدائل المتاحة التي

نقترح علينا طرقا تؤدي إلى تصحيح الأوضاع؟

من الواضح أن الكيميائيين يلعبون دورا محوريا في الأسئلة الثلاثة الأولى المهمة. وحتى نستطيع تحديد نوع المواد التي توجد في البيئة، فإننا نحتاج إلى كيميائيين متخصصين في التحاليل الكيميائية لتطوير تقنيات تحليلية أكثر حساسية وتقنية. وحتى نستطيع تتبع هذه الملوثات ومعرفة مصدرها، فإننا ننظر - مرة ثانية - إلى الكيميائيين المتخصصين في التحاليل وهم يعملون كمخبرين لتقصي الحقائق - عادة بالتعاون مع خبراء الأرصاد الجوية، وعلوم البحار، والبراكين، والمناخ، وعلوم الأحياء، وطبوم المياه، وقد يتطلب البحث عن أصول هذه الملوثات فهما كيميائيا مفصلا للتفاعلات التي تحدث فيما بين مصدر التلوث والمنتج النهائي الضار أو السام. ولذلك فإن تطوير الخيارات يحتاج إلى استمرار المدى الكامل للكيمياء. فإذا كان تقليل معدل الوفيات الناجم عن الملاريا يجب أن ينخفض بدون استخدام الدد.ت. نظرا لبقاء المركب ثابتا في البيئة،

لعمامة المادة التي يمكن تحضيرها، وتكون لها نفس التفاعلية في إتقاد الأرواح إلا أنها تتحلل تلقائياً؟ وإذا كان ولابد لنا من استخدام مصطلح طاقة أقل نقاء، حتى نستطيع تلبية احتياجاتنا من الطاقة، فما هي الحفازات والعمليات الجديدة التي يمكن استحداثها لتجنب جعل المشاكل القائمة - من الملوثات الحمضية وأضرار المواد المسرطنة الناجمة عن محطات الكهرباء الحارقة للقدم - أكثر سوءاً؟

وبالتالي فلماذا لمجتمعاتنا أن يؤمن صحة وكفاءة مؤسساته الكيميائية إذا أراد تحضيراً ميكروياً عن دمار بيئي ناشئ، وإذا ابتغى فهماً لأصول هذا التدهور البيئي، وإذا تطلب بدائل ممكنة اقتصادياً لاختلال الحلول من بينها. وتقوم التخصصات الأخرى بإسهاماتها الخاصة، إلا أنه لا يوجد من بينها تخصص يؤدي دوراً مركزياً أكثر من الدور الذي تؤديه الكيمياء.

ويقع السؤال الرابع - الذي يختص بالحد الذي يعتبر عنده التعرض لمادة ما خطراً - في مجال اختصاص الأطباء، وعلماء السموم، وعلماء الأوبئة. وتواجه هذه التخصصات العلمية الآن تحديات خطيرة حيث أدرك المجتمع العلاقة العكسية بين مدى خفض الخطورة - بحيث تصبح ضئيلة للغاية - وجسمامة ما يتكبده المجتمع من تكاليف لتحقيق ذلك. ولابد لمهنة الطب أن تشدد معرفتها المتعلقة بالمخاطر المصاحبة لمواد مثل الرصاص في الهواء، والكلوروفورم في ماء الشرب، والامترنسيوم المشع في اللبن، والبنزين في أماكن العمل، والفورمالدهايد في المنازل، ولم تعد الإقادة النوعية - بأن صنفاً معيناً من المواد قد يكون مسرطناً - كافية، فلماذا أن يكون في استطاعتنا أن نقدر الأخطار ومدى تكلفتها في مقابل الفوائد التي قد نقتضاها إذا تم الحد من استخدام هذا الصنف من المواد. وأن نقارن هذه الأخطار بتلك الموجودة أصلاً بالمعدلات الطبيعية. والأهم من ذلك أن المجتمع لا يستطيع أن يدفع التكاليف الإضافية لكي يتخلص من كل الأخطار، فكلما رغبتنا في تخفيض درجة الخطورة لتقرب من العدم، فإن الثمن لتحقيق ذلك يرتفع بشكل لا نهائي.

وفي النهاية فإن الاختيار من بين البدائل لابد أن يصبح في دائرة اهتمام الجماهير، فالكيميائيون - والعلماء في التخصصات الأخرى ذات العلاقة - يتحملون مسؤولية إعلامية خاصة وهامة. فكل قرار ينبغي ترويده بأفضل الآراء العلمية المتاحة وأكثرها موضوعية، وليس هناك ماهر أكثر إجاباً لمواطني الولايات المتحدة الأمريكية وحكومتهم من مجابهة تخلف قرارات بدون معرفة كل الحقائق. أو بدون الفهم الجيد للأسس العلمية المصاحبة لها. والعلماء - بما فهم الكيميائيون، لابد وأن يتحملوا مسؤولية ترويج الجمهور، ووسائل الإعلام، والحكومة، بصورة واقعية توضح الحقائق بلغة تخلص من المصطلحات الفنية المتخصصة. ويجب أن ترتبط هذه الصورة الإظهار العلمي لقرار محدد، وتشير إلى البدائل المطروحة أمامنا.

تحويل الاكتشاف إلى حماية

Turning Detection into Protection

يجب أن تبني كل استراتيجيتنا لحماية البيئة على معرفة المستويات الواقعية لحدود الخطر، وعلى مقدرتنا على اكتشاف مادة مشنرة معينة قبل أن تصل خطورتها إلى تلك المستويات بوقت كاف. ويتبنى على الكيميائيين الاستمرار في شحذ مهاراتهم التحليلية حتى يتمكنوا من مراقبة مادة معينة - حتى ولو كانت تركيزاتها أقل بكثير من حدود الخطر - قبل أن تصبح إجراءات التصحيح الملحة ضرورية. وحين يصبح ذلك ممكناً فإننا نرى أن الاكتشاف يمكن أن يصبح مساوياً للحماية.

وللأسف، فإن أجهزة الإعلام، والعامه، وهياتنا الحكومية، قد قامت في أغلب الأحيان بمساواة الاكتشاف بالخطر. ويقوم ذلك على افتراض عام بأن المادة التي يتبين أنها سامة عند تركيز معين تصبح سامة عند أى تركيز. وهناك أمثلة عديدة لتحضن هذا الاعتقاد، وتثبت أنه ليس صحيحاً دائماً. ولنأخذ أول أكسيد الكربون كمثال، فإن هذا المركب الموجود دائماً في الطبيعة، يصبح ساماً بدرجة خطيرة عند تركيزات تتفوق ألف جزء في المليون، ويعتبر هذا الغاز ذا تأثيرات سلبية على الصحة عند التعرض لتركيزات منه تتجاوز عشرة أجزاء في المليون لفترات طويلة. وبالرغم من ذلك، فحين لا تنتظر إلى الاستنتاج أنه يجب تنقية الهواء تماماً من غاز أول أكسيد الكربون !! سوف يكون ذلك سخفاً (ومستحيلاً في الوقت نفسه)، لأننا نعيش وننمو في مناخ طبيعي يحتوى دائماً على كم محسوس من أول أكسيد الكربون؛ حوالى جزء واحد في المليون. وبوضوح، فإن مهمتنا هي أن نقرر من أين نبدأ تحركنا للفصل بين حد التسمم المعروف والحدود الأمانة المعروفة (وهو ما حاولت هيئة حماية البيئة EPA أن تفعله).

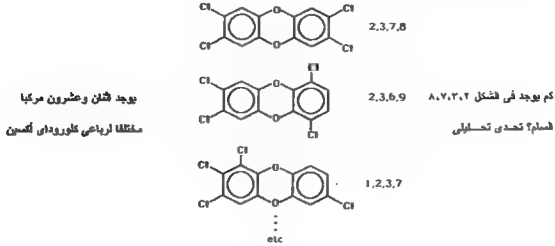
ويمثل عنصر السليونيوم مثلاً آخرًا مثيراً للاهتمام، فإن بعض النباتات التي تنمو في تربة بها قدر عالٍ نسبياً من السليونيوم تجنح إلى تركيز ذلك العنصر إلى مستويات تتسبب في تسمم الحيوانات التي تتغذى على هذه النباتات. ويعتبر نبات "استراجالوس" *Astragalus* أحد هذه الأمثلة - وله اسم شائع "لوكوويد" *Locoweed* - إقينة الجنون - وهي نبتة سامة إذا أكلتها الماشية أصيبت بآلاده العصبي المعروف بجنون الماشية. ويستطيع القمح أن يفعل نفس الشيء، فالدجاج الذي يتغذى على قمح به قدر عالٍ من السليونيوم ينتج أجنة مشوهة، بينما لا يتأثر الإنسان بقدر ملحوظ ومن ناحية أخرى، فإنه من الثابت الآن أن السليونيوم هو عنصر غذائي أساسي في وجبات القران، والدجاج، والخنازير. وعلاوة على ذلك فإن وجود السليونيوم - بنسب ملائمة - يعتبر عنصراً طبيعياً مضاداً للسرطان، فهو أحد مكونات بروكسيداز الجلوتاثيون (*Glutathione peroxidase*) وهو إنزيم يقوم بتكسير الهيدروبيروكسيداز [فوق الأكسيد المهدرجة] الضارة. وفي الصين، وعلى الأطفال الذين تحتوي دماؤهم على نسبة منخفضة من السليونيوم من الإلتهاب المضاعف للعضلة القلبية (داء كيشان Keshan

(disease)، بينما يعانى الباقون من تزايد معدل الوفاة بسبب السرطان، وكذلك من ارتفاع معدل الإصابة بسرطان الكبد. ومن الواضح أن السليونيوم عنصر أساسى لصحة الإنسان والحيوان عندما يكون بمستويات تركيز مناسبة، ويصبح ساما إذا زادت تلك المستويات. وتقدر الجرعة الغذائية المناسبة من السليونيوم للبالغين - طبقا لتوصية المجلس القومى للبحوث [الأمريكى] - فيما بين خمسين إلى مئة ميكروجرام يوميا. ولقد تم حاليا تحديد الجرعة المسموح بها من السليونيوم فى ماء الشرب - بواسطة هيئة حماية البيئة - بشرة أجزاء فى البليون. وقد يكون هذا المستوى - الذى تم تحديده لتفادى إمكانية حدوث التسمم - أقل بعشر مرات عن المستوى اللازم للتأثير على الصحة المثالية. ويبين هذا المثال بوضوح أن اكتشاف وجود مادة بتركيزات ضئيلة فى البيئة - والتي قد تكون سامة عند تركيزات عالية منها - لايعنى أن الخطر قائم. بل على العكس، فإن اكتشافها المبكر يفسح لنا وقتا لتتخذ قرارات متكثفة حول المصادر، والاتجاهات، والمستويات التى يمكن عدها لتحرك التصحيح فى الوقت المناسب. فالإكتشاف حماية.

ولقد نادى بعض الناس بصوت عال - عند تعرضهم لتلوث البيئة - بأن يصبح مستوى الخطر صفرا - ويعنى "مستوى الخطر صفرا" أن نصل إلى تحرر كامل ومطلق من أى خطر محتمل. ففى مثال أول أكسيد الكربون المذكور من قبل، يعنى ذلك التخلص من كل جزيء من أول أكسيد الكربون فى كل الهواء الجوى. وفى الاتجاهات الحديثة، تم استبدال هذا الإتجاه المستحيل المنال - الخطر صفرا - تدريجيا بفسلة أكثر رقا هي تقدير الخطر / إدارة الخطر. وفى حالتى تقدير الخطر وإدارته، أصبحت الفسلة السائدة هى الأهمية القصوى لتحقيق القدرة على تحليل أنظمة معقدة من الهواء، والماء، والتربة، والأنظمة الحيوية التى قد تحتوى على مئات المركبات الكيميائية الموجودة فى الطبيعة. وتعتمد الاستنتاجات الخاصة بمصادر المواد الملوثة، أو تحركاتها، أو مصيرها على القياسات البيئية الملائمة، سواء أكان الموضوع هو المطر الحمضى، أم تغير المناخ العالمى، أم تدمير طبقة الأوزون، أم التخلص من النفايات السامة. وتعتمد القرارات الفلاحية التكلفة - حول كيفية حماية جودة مواردنا من الهواء والماء والتربة - أحيانا على معلومات بيئية غير كافية وغير دقيقة إلى حد خطير. ولقد كانت المشروعات السريعة - مثل مشروع "الميزانيات الهائلة Superfund" لمعالجة الأزمات الناجمة عن الاستراتيجيات السابقة غير الفعالة - باهظة التكلفة. وقد يكون أفضل استثمار مستقبلى هو الاستثمار فى علوم البيئة الأساسية لطويلة الأمد، وثقافات الرصد والمراقبة، لتجنب الحاجة لبرامج الترميم [المعالجة] المكلفة.

ويتطلب رفع الكفاءة للقياسات البيئية أدوات محسنة، ولتحدى هنا هو قياس تركيزات ضئيلة من مركب ما يوجد فى مخلوط معقد يحوى مركبات عديدة أخرى غير ضارة. والأهداف الأساسية من البحوث فى تحاليل البيئة و مراقبتها هى تحسين الحساسية، والانتقائية، وفصل المواد، واختيار العينات، والدقة، والسرعة، وتفسير

البينات. فعلى سبيل المثال، يتعلق أحد مجالات البحوث النشطة بتقنيات الفصل بين المواد، ليسمح بالتحليل السريع والموثوق به لمخاليط الملوثات والمبيدات المعقدة الموجودة في الفضلات السامة، والجداول والبحيرات الملوثة، والعينات البيولوجية. وتتطلب إحدى قصص نجاح الانتقاء التحليلي في تطوير الطرق التحليلية كى تسمح بالفصل والقياس الكمي لإثنين وعشرين نظيراً - كل على حدة - لرباعي كلورو داي أكسين tetrachlorodioxin على مستوى أجزاء من الترليون (جزء في ١٠^{١٢})!



لا يمكن نقل التفاصيل ذات النشاطية العالية في الجو إلى المعمل للتحليل. وتمثل هذه المواد تحديات من نوع خاص، فهي تتطلب بحثاً تهدف إلى تطوير تقنيات الاستشعار عن بعد التي تستطيع قياس تركيز هذه المواد في موقع تكونها الأصلي. وتتضمن النجاحات السابقة في هذا المجال قياس الفورمالدهايد وحمض النتريك في دخاب [كلمة تعني الدخان الضبابي وتم نحتها من دخان وضباب على غرار الكلمة الانجليزية Smog وتوجد في بعض المراجع الأخرى "ضبخن"] مدينة لوس أنجلوس بواسطة أطلياف الأشعة تحت الحمراء، حيث تم قياس الامتصاص الناتج عن وجود هذه الملوثات من مسافات تزيد عن الكيلو متر. ولقد أمكن بواسطة هذه التجارب التحديد المنزامن لتركيزات الفورمالدهايد، وحمض الفورميك، وحمض النتريك، ونترات البيروكسي سينيل، والأوزون، في الهواء على مستوى الأجزاء من البيليون. لاحظ أن جزءاً في البيليون (جزء واحد من الملوّث في ١٠^٩ أجزاء من الهواء) هو تركيز ضئيل جداً بدرجة لا تسبب أى مضايقة، إلا أنها قد تكون كافية لتؤثر في التفاعلات الجوية. ولقد استخدمت أجهزة الليزر المسحبة القائمة على تقنيات شبيهة بالرادار (المسماة بالليدار Lidar) بنجاح لقياس ثنائي أكسيد الكبريت على مستوى الجزء من المليون في سحب الدخان الهائلة التي وجدت في اتجاه الرياح المجاورة لمحطات الطاقة التي تعمل بالفحم. وتستطيع

صمومات الليزر الثنائية القابلة للتوليف أن ترونا أيضا بكشف فوري عن الملوثات الناتجة من أجهزة الاحتراق الداخلية عند فوهة مسمورة المعلم.

وتحتاج العديد من تقنيات الليزر - التي تشمل طرق الامتصاص، والاشعاع الطوري (Fluorescence)، والرامان المتران، وثقلى الليزر - إلى اختبارات أكثر شمولاً لإمكانية استخدامها فى تحليل الغلاف الجوى. فوجب أن يكون أحد أهداف هذا البحث هو تحقيق قياسات أفضل لطبقة التروبوسفير (قرب طبقة من الغلاف الجوى تحيط بالكرة الأرضية) وكذلك طبقة الاستراتوسفير التى تلوها. ونحن فى حاجة إلى طرق سريعة، وموثوقة بها، ودقيقة، وأقل تكلفة، لقياس تركيزات المواد الموجودة بغر ضفيل، مثل جنور الهيدروكسيل OH الحرة، التى تلعب دوراً رئيسياً فى الكيمياء الجوية.

وتكتسب البحوث الموجهة نحو الحفاظ على الحالة الكيميائية لمكونات البيئة أهمية لأننا ندرك الآن أن كلا من السمية، وسهولة الحركة من مكان إلى آخر، تتباين بشدة حسب الصورة الكيميائية الخاصة. فالكروم فى حالة الأكسدة السداسية سام بينما يقل تأثيره السام كثيراً فى حالة التكافؤ الثلاثية، وربما يكون وجود عنصر ضئيل التركيز ضروريا للحياة فى بعض الأنظمة الحية. ويستطيع الزرنيخ - فى بعض أشكاله - الحركة بسرعة خلال منابع المياه الجوفية الطبيعية، بينما لاتسهل حركة أشكال أخرى منه حيث يلتصق بشدة بالصخور أو التربة ويمتد على أسطحها. ويشكل أحد الأشكال التركيبية - من بين الإيتين والعشرين تركيباً المحددة - لرباعى كلورو داي كسين سمية لحيوائل فتجارب تزيد ألف مرة عن الشكل التالى له فى السمية. وتوضح هذه الأمثلة أهمية الطرق التحليلية التى تسمح بتمييز الأشكال الكيميائية للملوثات المحتملة وتحديد كمياتها. وتعتبر الكيمياء الكهربائية، والتحليل الكروماتوجرافى، وقياسات أطراف الكتلة من بين التقنيات الفعالة المستخدمة فى مثل هذه الدراسات.

إن تعقيدات المشاكل البيئية تتطلب تحليل كميات هائلة من البيانات، فهناك حاجة إلى البحث العلمى للمساعدة فى تفسير المعلومات المتركمة، والتوظيف الجيد لها. وسوف توفر التطورات فى مجال الذكاء الاصطناعى - التى تستخدم طرق التعرف على الأشكال والأنماط - قدرة تفسيرية قيمة. ولقد أدى التقدم الحديث فى المعالجات الدقيقة وأجهزة الحاسب الألى الصغيرة إلى البدء فى استخدامها كأجهزة قياس "كبيرة". كما أنه لابد من الإهتمام بتجميع البيانات البيئية وتنظيمها وتخزينها.

الأوزون فى طبقة الاستراتوسفير

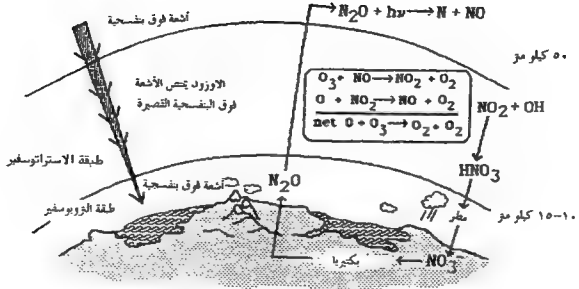
Ozone in the Stratosphere

لقد أثبتت احتمالية تلوث طبقة الاستراتوسفير - إلى الحد الذى يصل إلى إزالة الجزئية لطبقة الأوزون الواقية - لأول مرة منذ ما لا يزيد عن إثني عشر عاما، ولقد لاقى هذه الفكرة - التى بدت غير محتملة - الكثير من الدعم العلمى، وأصبحت واحدة من أوضاع الأمثلة على وجود مشكلة بيئية خطيرة على امتداد الكون كله. وهى - علاوة على ذلك - تشير إلى دور الكيمياء المحورى فى فهم هذه المشكلة وتحليلها وحلها.

ولماذا ينبغي أن يساورنا القلق من أجل كيمياء الاستراتوسفير؟ فالأوزون فى طبقة الاستراتوسفير هو المرشح الطبيعى الذى يمتص أشعة الشمس فوق البنفسجية ذات الطول الموجى القصير، الضارة للحياة، ويحببها. والهواء فى الاستراتوسفير عبارة عن طبقة عديمة السحاب، جافة، باردة، تقع على ارتفاع يتراوح بين عشرة وخمسين كيلومترا فوق سطح الأرض، ويتمزج ببطء شديد فى الاتجاه الرأسى، بينما يتمزج بسرعة شديدة فى الاتجاه الأفقى. وبالتالي فإن الملوثات الضارة بمجرد دخولها فى طبقة الاستراتوسفير، لا تنزل بالهبة فيها لسنوات عديدة فقل بل تنتشر أيضا بسرعة حول الكرة الأرضية عبر الحدود والمحيطات؛ مما يجعل المشكلة كونية حقا. وسوف ينتج عن نقص الشديد لدرع الأوزون زيادة فى الأشعة فوق البنفسجية الخطيرة على سطح الكرة الأرضية.

وحتى نفهم مدى سهولة حدوث خلل فى طبقة الأوزون، فإليه من المفيد أن ندرك أن الأوزون هو فى الحقيقة مكون ضئيل التركيز فى طبقة الاستراتوسفير، فيشكل - فى أقصى تركيزاته - مجرد أجزاء قليلة من المليون من جزيئات الهواء. ولو كانت طبقة الأوزون مركزة فى غلاف رقيق من غاز أوزون نقى يحيط بالكرة الأرضية عند الضغط الجوى العادى لبلغ سمكها ثلاثة ميليمترات فقط (ثمان بوصم). وعلاوة على ذلك، فإن آليات تدمير طبقة الأوزون تعتمد على تفاعلات متسلسلة يستطوع أن يقوم فيها جزيء ملوث واحد بتدمير عدة آلاف من جزيئات الأوزون قبل أن ينتقل إلى طبقات الغلاف الجوى السفلى، ويتم إزالته بالأمطار.

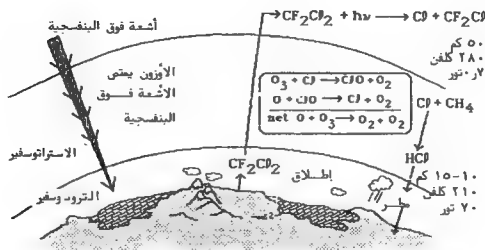
لقد ظهر دور الكيمياء الهام فى فهم هذه المشكلة من خلال التعرف على سلسلة من الصلعات المدمرة للأوزون. فعند خمسين عاما مضت، تم وصف تكون طبقة الأوزون فى وسط جو الاستراتوسفير بطريقة بدائية فى صورة أربعة تفاعلات كيميائية وكيموسوتية تشمل مجموعات الأكسجين النقية (O، و O₂ و O₃). ونحن نعرف اليوم - أنه لا بد وأن نأخذ فى اعتبارنا معدلات مئة وخمسين تفاعلا كيميائيا على الأقل حتى نقترب من تصور النموذج دقيق يصف طبقة الاستراتوسفير الحالية، ويتكهن بدقة بالتغيرات التى قد تنجم عن إدخال الملوثات المتنوعة. وتبدأ الكيمياء [لهذه الصلعة] بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية من الشمس



بواسطة جزيئات الأكسجين O_2 في الاستراتوسفير، فحدث تكسير للرابطية الكيميائية وينتج الأوزون O_3 وذرات الأكسجين O . وحينئذ، إذا تم دخل أكسيد النيتريك NO بطريقة ما إلى الاستراتوسفير - فإن تفاعلا كيميائيا متسلسلا هاما يحدث، حيث يتفاعل أكسيد النيتريك NO مع الأوزون ليكون ثنائي أكسيد النيتريك NO_2 ، بينما يتفاعل ثنائي أكسيد النيتريك NO_2 هذا مع ذرة أكسجين ليولد أكسيد النيتريك NO مرة ثالثة. وبمهد هذان التفاعلات معا لحدوث دورة حفزية فعلية يصبح فيها أول وثاني أكسيد النيتريك NO و NO_2 هما العاملين الحفزين، ولا يستهلك أى منهما، حيث أن كل منهما يتم إعادة توليده في الدورة الكاملة. ومحصلة تأثير كل دورة هو استهلاك ذرة أكسجين واحدة وجزيء أوزون واحد (ويتم تسميتهما معا بالأكسجين الفردى odd oxygen). ومن المعتقد الآن أن هذه الدورة الحفزية هي الآلية الرئيسية لتكسير الأوزون في الاستراتوسفير. ويتم الحصول على أكسيد النيتروجين في المناخ الطبيعي عند سطح الأرض بالانفراز البيولوجى العادى لأكسيد النيتروز N_2O بواسطة بكتيريا التربة والبكتيريا البحرية. ويمتدح هذا الجزيء الخامل نسبيا ببطء في الاستراتوسفير حيث يستطيع امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، ثم يتفاعل لينتج أول وثاني أكسيد النيتريك NO و NO_2 .

ومن المتوقع طبعاً أن تقوم أكاسيد النيتروجين التي أولجت مباشرة في الاستراتوسفير بتحلطيم الأوزون هي الأخرى، ولقد كان هذا هو الأسس لإدراكنا الأولى للخطر الذي يهدد طبقة الأوزون - مثل الأسراب الهائلة من الطائرات التي تفوق سرعتها لسرعة الصوت والتي تلطير في سترتوسفير الغلاف الهوائى مخلقة أكاسيد

النيوتروجين من عدم محركتها. كما تنتج الانفجارات النووية أيضا كميات كبيرة جدا من أكاسيد النيوتروجين التي يتم حملها إلى الاستراتوسفير بواسطة دوامات كرات النار الساخنة [النتيجة عن الانفجار النووي]. ولقد تبنت دراسة أجرتها الأكاديمية القومية للعلوم [الأمريكية] في عام ١٩٧٥ بتآكل جزء كبير من طبقة الأوزون في حالة نشوب حرب نووية شاملة، إلا أن تأثير الحرب النووية البيئي قد يبدو معموما بالمقارنة بما هتتح حديثا من احتمال حدوث تضاء نووي. ويوضح هذان التأثيران مدى رقة الغلاف الهوائي وحساسيته للتحويلات الكيميائية.



الكلور أيضا يمكن أن يفتزل فوزون الاستراتوسفير

وفي عام ١٩٧٤، عندما بدأ الإهتمام بإصلاح الاستراتوسفير يصل إلى مراحل التحليل العلمي، ثار قلق حول ملوثات هوائية أخرى من صنع الإنسان. فقد أصبحت الهالوكربونات مثل CF_2Cl_2 , $CFCl_3$ (كلوروفلورو الميثان أو CFMS) شائعة الاستعمال كمواد دافعة في معبّلات الرش والسوائل المبردة نظرا لخمولها الكيميائي بالدرجة الأولى، فقعدام فاعليتها يعني انعدام سميتها أو تأثيراتها الضارة في الكائنات الحية. ولكن الضياء المتغير للسخرية، إن ذلك كان يعني [أيضا] أنه لا يوجد مكان يمكن أن تذهب إليه مركبات الكلورو فلورو ميثان، CFMS، إلا الصعود - غالبا إلى داخل طبقة الاستراتوسفير حيث يمكن تحللها ضوئيا بالأشعة فوق البنفسجية. وأدرك الكيميائيون حينئذ أن فصائل الكلور الناتجة عن حدوث ذلك ClO و Cl ، يمكن أن تتحلل في دائرة حفزية خاصة بها لتكسر الأوزون بطريقة مشابهة لما تسببه أكاسيد النيوتروجين من دمار.

وبمجرد التعرف على هذا الاحتمال، بدأ تحليل كيمياء أوزون الاستراتوسفير بالكامل يأخذ شكلا جديدا، وقامت لجنة دولية - تم تشكيلها بواسطة الأكاديمية القومية للعلوم [الأمريكية] - بدراسة مدى معرفتنا بكل جوانب المشكلة بشكل تفصيلي. وأصبح واضحا أن الكيمياء الإضافية التي دخلت الاستراتوسفير لم تقتصر على إضافة هذين التفاعلين الكيميائيين الحفزيين فقط إلى القائمة، بل بلغ مجموع التفاعلات نحو أربعين تفاعلا جديدا تشمل أصناف أخرى مثل ClO , Cl , HOCl , ClONO_2 . ولم يسبق أبدا دراسة أغلب هذه التفاعلات في المختبر.

ولقد تصدى الكيميائيون لهذا التحدي، قلموا بقياس ثوابت يعول عليها لمعدلات التفاعلات في المختبر، كما قاموا باستجلاء الكيمياء الضوئية للمركبات المشكوك فيها، مستخدمين المنظومة المتكاثرة للطرق التجريبية الحديثة. ولقد تحقق تطور مذهل حديثا في هذا المجال، حيث أصبح من الممكن تقريبا تخليق أى مجموعات جزيئية نشطة مرغوبة في المختبر، وقياس معدلات تفاعلاتها مع مكونات الغلاف الجوى الأخرى. ولقد أصبحت مثل هذه القياسات المباشرة لهذه التفاعلات النافقة السرعة - التي كانت أملا بعيد المنال في العقد الماضى - واقعا الآن.

وأخيرا، فقد حدث ثورة في القياسات الحقلية لبعض المجموعات الجوية الثلاثية بسبب بعض التطورات الحديثة في مجال الكيمياء التحليلية. حيث تم تعديل طرق استحدثت أصلا في الدراسات المخبرية للكشف فائق الحساسية عن الفصائل النشطة للغاية وموائمتها لقياس تركيزات مكونات مثل O , OH , Cl , ClO كأجزاء من التريليون في الغلاف الجوى الطبيعي. ولقد تم تحقيق ذلك حديثا بواسطة تجارب يقوم فيها بالون مملوء بالهيليوم بحمل مجموعة معقدة من الأجهزة إلى أعلى الاستراتوسفير حيث يتم إسقاط هذه المجموعة بينما هى معلقة بواسطة مظلة هوائية (باراشوت). وتقوم هذه الأجهزة بقياس تركيزات بعض الأصناف الكيميائية الهامة ضئيلة التركيز - بينما تتحرك هبوطا خلال الاستراتوسفير - وترسل المعلومات إلى محطة أرضية. ولقد أجريت حديثا جدا أول تجربة ناجحة تم فيها إزال مجموعة الأجهزة لمسافة تقارب بين عشرة إلى خمسة عشر كيلو مترا من محطة بالون ثابتة وتم سحبها مرة ثانية، كما لو كان الأمر لعبة 'يويو' عملاقة. ونتاج هذه الطريقة هو زيادة هائلة لكمية المعلومات التي يمكن الحصول عليها من رحلة طيران منطافية واحدة، كما أنها تسمح بدراسة التغيرات في الاستراتوسفير في كل من المكان والزمان.

لقد تحقق الكثير خلال السنوات العشر الماضية، فقد تم - مختبريا - قياس أغلب ما نحتاجه من المائة أو المائة والخمسين عملية كيميائية ومعدلاتها، كما تم قياس العديد من المكونات ضئيلة التركيز في الغلاف الجوى. إلا أنه ما زل يجب قياس مجموعتين كيميائيتين هامتين تحتويان على الكلور - HOCl و ClONO_2 - في أى مكان في الاستراتوسفير. وما زلنا نحتاج إلى تحسين معدلات التفاعل للحديد من العمليات الهامة، وما

زالت تنقصنا الأرقام الدقيقة لتوزيع مكونات نتاج العديد من التفاعلات. وبالرغم من كل ذلك، فقد أعطت الدراسة الأساسية للأكاديمية القومية للمعلوم [الأمريكية]، والمشروعات البحثية التي نتجت عنها - والدراسات اللاحقة لها - أسسا صلبة جاءت في الوقت المناسب لإتخاذ قرارات تشريعية حول تنظيم استخدام مركب كلورو فلورو الميثان (CFM). ولقد أنتج الكيميائيون الصناعيون موادا بديلة أكثر كفاءة على التحلل، عوضا عن مركبات الكلورو فلورو ميثان CFMS في بعض التطبيقات، مثل استخدام الايروسول في مكيفات الهواء، وفي أنظمة التبريد. ولقد وضعت برامج [مناهج] رصد في المواقع الملائمة حتى يمكن ملاحظة الاتجاهات في تركيب الاستروفلوسفير أو التغيرات الحادثة فيه. ويعطينا موضوع أوزون الاستروفلوسفير مثالا توضيحيا لحالة ستعرض فيها كيف يمكن العلم أن يختبر الحلول المتعلقة بأي خلل بيني محتمل حدوثه ويوضحها ويحددها. ولقد تم تجنب البدء في وضع لوائح تنظيمية مبسرة، حيث تم اكتشاف المشكلة مبكرا، مما سمح بالتوصل إلى تحليل هادئ وموضوعي، والتقييم بأبحاث مركزة ومحددة لنقل مدى الشك. ولقد قام الكيميائيون منذ بداية اكتشاف المشكلة بدور قيادي.

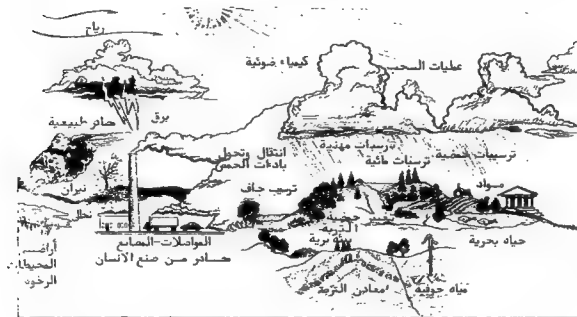
تقليل المطر الحمضي

Reducing Acid Rain

المطر الحمضي هو أحد مشكل جودة الهواء الواضحة التي تولجها هذه الأيام. إن المواد الحمضية - والمركبات المؤدية إلى تكونها - تنجم عن احتراق وقود الحفائر لتوليد الطاقة وتوفير وسائل الانتقال. وهذه المواد الحمضية هي في الأصل عبارة عن أحماض مشتقة من أكاسيد الكبريت والنيتروجين. وهناك بعض المصادر الطبيعية لهذه المركبات، مثل البرق، والبراكين، والكتلة الحيوية المحترقة [الاحتراق الذاتي للمخلفات العضوية]، والنشاط الميكروبي، إلا أن هذه المصادر - باستثناء بعض الثورات البركانية النادرة - قليلة نسبيا حين يتم مقارنتها بالمواد المنبعثة من السيارات، ومحطات توليد الطاقة، والمسابك.

وتظهر آثار سقوط المطر الحمضي أكثر وضوحا في أوروبا والشمال الشرقي للولايات المتحدة الأمريكية، كما اجتذبت اهتمام الإعلام هناك، إلا أن المناطق المعرضة للخطر تشمل كذلك كندا، وربما جبال كاليفورنيا والجبال الصخرية في شمال غرب أمريكا، والصين. ولقد لوحظ في بعض الأماكن أحيانا وجود ترسيبات حمضيتها كحمضية الخلل. وما زال مدى تأثيرات المطر الحمضي موضوع مجادلات مستمرة. ولقد كان الضرر الذي يصيب الحياة المائية في البحيرات والجداول هو بؤرة الاهتمام الأصلي، إلا أن التلغيات التي تحدث للمباني والجسور والمعدات تم التعرف عليها كأحد التداعيات المكلفة للمطر الحمضي. كما أن تأثير الهواء الملوث في صحة الإنسان هو أصعب الأشياء التي يمكن تحديدها كليا.

إن أكبر قدر من التكمير يحدث للبحيرات التي تتميز بنظام تلطيف ضعيف [المقصود بنظام التلطيف هو التوصل إلى وسط يقاوم الحمضية أو القلوية للمحلول]، فعين توجد المواد الماطفة القوية طبيعياً، يتم معادلة المركبات الحمضية في المطر الحمضي، التي تتكون أغلبها من حمض الكبريتيك وحمض النيتريك وكميات أقل من الأحماض العضوية. إلا أن البحيرات الواقعة على طبقات أرضية جرانيتية (حمضية) تتعرض لضرر مباشر حيث تقوم الأحماض الموجودة في المطر بإذابة الأيونات المعدنية [الموجودة في التربة] مثل الألومنيوم والمنجنيز. ويمكن أن يتسبب ذلك في نقص نمو النباتات والطحالب، وقد يؤدي - في بعض البحيرات - إلى تدهور الحياة السمكية أو القضاء عليها. ويترشح الضرر الحادث للنباتات من جراء هذا النوع من التلوث من تأثيرات ضارة في أوراق النبات إلى تكمير أنظمة الجذور الدقيقة.

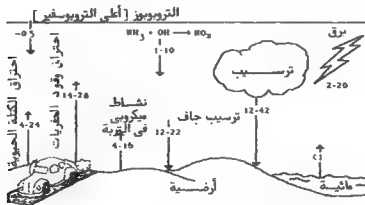


مطر الحمضي - المصدر هنا والأثر هناك

وفي منطقة مثل شمال شرق الولايات المتحدة الأمريكية، فإن المرشح الرئيسي لخفض التلوث هو محطات توليد الطاقة التي تستخدم الفحم المحتوي على تركيز عال من الكبريت. وتقدم لنا المنظمات الكيميائية التي تمنع انبعاث الملوثات أحد المعالجات الممكنة. والمنظف الكيميائي هو جهاز يعالج النواتج الغازية ليذيب الملوثات غير المرغوب فيها، أو يرسبها، أو يستهلكها. كما تقدم لنا المواد الحفازة التي تقلل انبعاث أكسيد نيتروجين من كل من المصادر الساكنة أو المتحركة مثلاً أخيراً للدور الذي تستطيع أن تقوم به الكيمياء لتحسين نوعية الهواء.

إن الاستراتيجيات المتعددة لتقليل المطر الحمضي تتطلب استثمارات قد تصل إلى بلايين الدولارات سنوياً. ويمثل هذا الدعم الباهظ فلن الفهم المتعمق للمساكنات الجوية المتعلقة بانتقال هذه الملوثات وتحولاتها الكيميائية ومصيرها يصبح أمراً جوهرياً.

ويتكون للترسيب الحمضي من كل من الترسيب 'الرطب' (مثل هطول المطر وسقوط الجليد)، والترسيب الجاف (حيث يتم ترسيب الأيروسول أو المركبات الحمضية الغازية على أسطح مثل حبيبات التربة أو أوراق النبات.... الخ). وما يترسب في نهاية الأمر، عادة ما يكون قد دخل إلى الغلاف الهوائي في صورة كيميائية مغيرة. فعلى سبيل المثال، يتأكسد الكبريت الموجود في الفحم إلى ثنائي أكسيد الكبريت، وهو الصورة الغازية التي ينبعث بها من فوهة المداخن. وعندما يتحرك هذا الغاز خلال الغلاف الهوائي فإنه يتأكسد ببطء ويتفاعل مع الماء ليكون حمض الكبريتيك - وهو الشكل الذي قد يترسب عليه على بعد مئات الأميال باتجاه الريح. والمسارات التي تتكون من خلالها أكسيد النيتروجين في الجو، وتتفاعل فيه، وتزال منه في نهاية الأمر، معقدة للغاية، فيكون النيتروجين والأكسجين عند تسخينهما في درجات حرارة مرتفعة - في محطات توليد الطاقة، وأفران المنزّل، ومحركات السيارات - أكسيد النيتريك، NO، الذي يتفاعل مع مولا مؤكسدة ليكون ثنائي أكسيد النيتروجين NO₂، ويتكون في النهاية حمض النيتريك. HNO₃ ومماثل التقدير الكمي للموازنة الكونية لأكسيد النيتروجين - من أين تأتي وإلى أين تذهب - غير مؤكد.



مزال هناك قدر كبير من عدم التيقن في موازنة الكونية لأكسيد النيتروجين

لقد اتضح الآن أنه سوف يصبح من الصعب علينا تقرير الاختيار الصائب لاستراتيجيات التحكم في التلوث إلى أن تتوفر لدينا معرفة مستفيضة عن الدورات البيوجيوكيميائية لمختلف الأشكال الكيميائية للنيتروجين والكبريت والكربون، وكذلك مصادرها الكونية، ومصادرها - فالكيمياء الجوية وكيمياء البيئة هما المحوران

الأساسيين لبينة ألقى وأكثر صحة. إن تطوير طرق موثوق بها لقياس العناصر ضئيلة التركيز في الهواء، وحركية التفاعلات الجوية الهامة، واكتشاف عمليات كيميائية جديدة أكثر فاعلية لتقليل إنبعاث الملوثات هي كلها أهداف يجب أن تصبح إلزاماً قومياً للعقد القادم.

الحذر من تغير المناخ : تأثير الدفيئة [الصوبة الزجاجية]

Guarding Against Climate Change: The Greenhouse Effect

في خلال سعينا من أجل الغذاء، والمواد الاستهلاكية، والنفاذ للمنزل، والطاقة لمجتمعنا الصناعي، قد تمنا بزيادة تركيزات العديد من الغازات ضئيلة التركيز [الأثرية] في الغلاف الجوي. وتقوم بعض هذه الغازات بلمتصاص الطاقة الشمسية وتحولها إلى حرارة قد تسبب في النهاية في إحداث تغييرات مناخية ذات تداعيات مدمرة. وإذا سبب خروج هذه الغازات الناتجة عن النشاط الإنساني إلى الغلاف الهوائي دفناً محسوساً لمناخ الكرة الأرضية، فقد تكون النتائج عندئذ هي حدوث فيضانات ناتجة عن انصهار الجليد القطبي، وفقدان الأرض للزراعية المنتجة وتحولها إلى صحراء، وحدث مجاعة في نهاية المطاف. وأكثر الغازات المعروفة بامتصاص الطاقة الشمسية هو غاز ثاني أكسيد الكربون، إلا أن لتأثير المشترك للزيادة في أكسيد النيتروز، والميثان، وغازات أخرى قد يساوي تأثير ثاني أكسيد الكربون.

والطرق المستخدمة لتخفيض انبعاث الملوثات الأخرى ليست كافية في حالة ثاني أكسيد الكربون بسبب الكميات الهائلة الناتجة عن حرق وقود الحفريات والكتلة الحيوية [الإحتراق الذاتي للمخلفات العضوية]. وهنا تظهر أهمية دورة الكربون البيوجيوكيميائية. فكيف سيكون الأثر الناجم عن إقتلاع الأشجار وحرقها لإزالة الغابات والأدغال في دول العالم الثالث؟ وما هو الدور الذي يلعبه الميثان الذي تنتجه انحسرات الإنكسار للخشيب وغيرها من الأنواع؟ وهل يحتمل أن تحجب الجسيمات الصلبة والرياح السقل الموجودان في الغلاف الجوي والنتائج عن الأنشطة البشرية ضوء الشمس - مما يعادل التغيرات الناجمة عن زيادة ثاني أكسيد الكربون والميثان وكميد النيتروز؟ فلقد لوحظت تركيزات كبيرة من السناج والهباء الجوي [المواد السائلة العالقة في الهواء] في مناطق القطب الشمالي. ونحن نحتاج إلى فهم مصادر هذه المواد العالقة المكونة لضباب القطب الشمالي Arctic Haze، وتكوينها، وخصائصها الإشعاعية، ومصيرها وتأثيراتها.

إن سلوك السناج في الغلاف للجوى قد أصبح له دلالة أعظم نظراً لعدم التيقن من التأثيرات الجوية المحتملة للعمليات الحربية النووية. فلم تظهر فرضية أن التبريد العالمي هو من أثر السناج الناجم عن الحروب النووية إلا في عام ١٩٨٢. ولقد أطلق عليها منذ ذلك الحين "تشتاء النووى" لأنه من المتوقع أن تسبب الحروب النووية - حتى المحدودة منها - ونوع كميات من السناج إلى الغلاف الجوي تكفي لحجب الشمس،

مما يؤدي إلى تجمد المحاصيل في فصل الصيف. كما توجد شكوك كثيرة حول الفترة الزمنية التي يبقى فيها الهباء الجوي عالقاً بالجو، وتأثيرات السناج على الإتران الإشعاعي.

ويختلف الملوثات المحلية، فإن مشاكل الملوثات الكونية محيرة، لأنها تتطلب تحركاً على مستوى عالمي تختلف فيه روى مواطني الدول المختلفة لأولياتهم. فلقد بنى تفضيل بعض الدول في الماضي لاستخدام وقود الحفريات بدلا من الوقود النووي على عوامل اقتصادية لأسما، مثل مدى امتلاك هذه الدولة لاحتياطي الفحم. إلا أنه حين تصبح التهديدات الكونية - مثل تركم غاز ثنائي أكسيد الكربون (الذي يتزايد محله بسرعة نتيجة لحرق الفحم) - محددة بطريقة أكثر وضوحاً، فلتنا قد نضطر إلى إعادة تقييم التكاليف والمكاسب للطاقة النووية. ويتطلب الأمر سنوات لتطوير المعارف للوصول إلى إختيار حكيم. ولابد من تراكم قاعدة المعرفة هذه حتى نستطيع التفكير ملياً في المخاطر الحقيقية الناجمة عن تركم ثنائي أكسيد الكربون وتقييمها بحكمة، وذلك في ضوء الاختيارات البديلة المتوفرة لأماننا، بما فيها مشاكل الأمان البيئي ومشاكل التخلص من النفايات الخاصة بالطاقة النووية.

مام أكثر نظافة وترسيبات للنفايات أكثر أماناً

Cleaner Water and Safer Deposits of Wastes

مياهنا الموجودة فوق سطح الأرض أو في جوفها هي مورد ثمين، ويسلم أغلبنا جدلاً بأنه حينما نريد شربة ماء أو حينما نذهب للاستحمام أو الصيد، فإن جدولتنا وبحيرتنا ومياهنا الجوفية صالحة للاستخدام. وحتى الآن فإن تقمنا في الحفاظ على مصادر المياه من التلوث لم يكن عموماً بنفس نجاح الجهود المبذولة في تنظيف التلوث الهوائي. وعلى الرغم من ذلك، فقد حدث بعض التقدم الهام. فلقد بذلت بحيرة "إيري" - التي اعتبرت في الماضي مينة بيولوجيا نظراً لانخفاض تركيز الأكسجين الناتج عن النوسفت والمواد المغذية فيها - تعود إلى الحياة من جديد. ويشكل تحسين طرق معالجة المياه - مقروناً بالاهتمام الحاد لمعالجة النفايات الخطرة وطرق التخلص منها - مفتاح التقدم في المستقبل. وحتى نتعرف على مصادر التلوث ونسيطر عليها فلا بد من فهم دقائق وخبايا حركة الملوثات وتحولاتها.

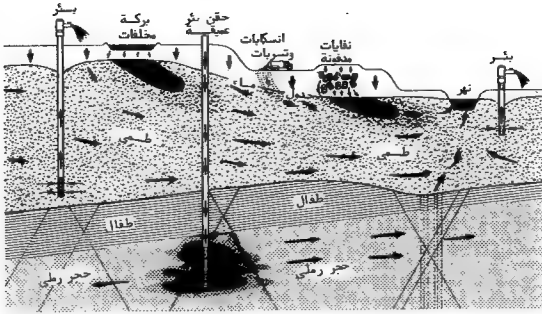
إن نصف سكان الولايات المتحدة الأمريكية تقريباً يعتمدون على الآبار للحصول على مياه الشرب. ولقد قدر في دراسة حديثة قامت بها الأكاديمية القومية للعلوم [الأمريكية] عن تلوث المياه الجوفية، أن مايقرب من ١٪ من المياه الجوفية في ولاية الولايات المتحدة الأمريكية قد تكون ملوثة إلى حد ما. وتقضى دلائل هجرة الملوثات الجوفية إلى أن هناك ضرورة ملحة لحمية الطبقات الصخرية المتنية - المغذية لهذه الآبار - بأحسن العلوم والتقنيات المتوفرة.

ولقد استخدم عدد من الطرق للتخلص من النفايات بدفنها في باطن الأرض وكذلك استخدمت أساليب التخزين لسنوات عديدة ولم يحدث إلا الحد الأدنى من تلوث المياه الجوفية. واستندت هذه الطرق إلى افتراض أنه من المستبعد أن تهاجر النفايات، وأن تلك المركبات سوف تتكبد بمرور الوقت أو تتحلل مائياً أو مستقرات الميكروبات بتكسيرها إلى منتجات غير ضارة، إلا أنه قد ظهرت الآن بعض الشواهد الدالة على حدوث تلوث خطير للمياه الجوفية. كما ثبت أن بعض المركبات أكثر استقراراً [بقاء] وحركة عما كان متوقعا، بينما يتحول بعضها - بفعل البكتيريا - إلى أشكال أكثر سمية وحركة.

والاقتراحات التي تبحث الآن لاسترجاع منابع المياه الجوفية شديدة التلوث مكلفة بدرجة مذهلة. فعلى سبيل المثال، تبلغ التكلفة التقديرية لجهود "حقن" التلوث بمنطقة جبال "روكي أرسنال" Rocky Arsenal بالقرب من دنفر في ولاية كولورادو [الأمريكية] نحو ١٠٠ (مائة) مليون دولار، وتصل التكلفة للتخلص الكامل من التلوث إلى ما يقرب من بليون دولار. وتتطلب مثل هذه التكاليف الباهظة لمشروعات التنظيف المستقبلية تفكيراً عميقاً للموازنة بين التكلفة والتفادى حتى يستطيع المجتمع أن يتخذ القرار الصائب. وفي هذا الصدد فإن الخلاصة التي لا مفر منها أن الحكمة تقتضي استثمار القدر الأصغر من الأموال العامة في بحوث تحدد اختيارات التنظيف ونقل فرص تكرار هذه الأحداث.

وإذا كان ولابد من استخدام جوف كوكبنا مكاناً لدفن نفاياتها وتخزينها، فلا بد أن يكون لدينا فهماً عميقاً للنظم الفيزيائية / والكيميائية / والبيولوجية التي تمثلها. فلا بد أن نستطيع أن نتكهن بحركة مركبات هذه النفايات ومصيرها بدرجة أكثر دقة مما هو ممكن الآن. ولابد أن نتولى الدراسات المخبرية والحقلية فحص هجرة المركبات والأيونات خلال الطبقات الجوفية، ولابد أن نبتكر تقنيات تحليلية حديثة لاستكشاف ومتابعة حركة التكتلات الملوثة تحت سطح الأرض (بقياس غازات التربة تجوفية على سبيل المثال).

كما يمكن أيضاً تحسين نوعية المياه الجوفية بتطوير طرق محسنة لمعالجة مياه الصرف، متضمنة مياه الصرف الصناعي التي تحتوي خاصة على ملوثات ثابتة. وتعتمد طرق المعالجة للتقنية لمياه الصرف على الجمع بين العمليات الكيميائية والبيولوجية. وبينما يكون ذلك فعالاً لبعض أنواع النفايات، إلا أنه تظهر الحاجة لبحوث حول الطرق المتقدمة للتخلص من النفايات؛ مثل التعرض للأوزون (عملية الأوزنة)، والأكسدة للهواء الرطب (الأكسدة المائية تحت حرارة وضغط عاليتين)، وعمليات تحرق في درجات الحرارة العالية، واستخدام المواد المعززة والراتنجات.



النفائات - نذهب هنا ولكنها تعود من هناك

نحتاج أيضا إلى الطرق المبتكرة لاسترداد وتدوير [إعادة استعمال] المواد القيمة، مثل المعادن التي تساهم في تلوث المياه لو لم تسترد. وهناك طرق تستحق الدراسة مثل الاستخلاص بالمذيب، والتبادل الأيوني، والتناضح العكسي، بالإضافة إلى طرق الفصل الكيمياء الأخرى. وتشكل المناجم مشكلة خاصة، حيث يمثل صرف المناجم الحمضي، وتحرك بقايا المناجم من المواد المشعة، موضوعات للدراسات المستمرة التي لا بد وأن تخفض الآثار البيئية غير المرغوبة.

لقد اعتمدت الزراعة بشكل متزايد على المبيدات للتحكم في الأمراض والحشرات، ولزيادة إنتاج الغذاء. ويمثل التلوث التدريجي لمخزون المياه في بعض المناطق أحد النتائج غير المرغوب فيها. ويصعب تقدير مصير المبيدات الكيميائية، وكذلك تطوير البدائل المقبولة القادرة على التحلل، أهدافا بحثية هامة.

ومن الواضح أن الكيميائيين والجيولوجيين ومهندسي البيئة سوف يحتاجون لمواجهة هذه المشاكل في معالجة المياه والنفائات من أجل تأمين مولدنا المائية.

إدارة النفائات المشعة

Radioactive Waste Management

يعتقد في الوقت الحاضر، أن أفضل مكان لتخزين النفائات الإشعاعية هو باطن الأرض بدلا من المحيطات أو الفضاء على سبيل المثال، أو في مواقع على سطح الأرض يسهل الوصول إليها. ويعني هذا الاختيار

مضرورة فهم أسس الجيوكيمياء لمنطلق التخزين الجوفية المطلوبة. ولابد أن تكون الفارين على التكهّن الموثوق به نحو احتمال تحرك الأنوية المشعة خلال الأرض المحيطة بموقع التخزين. إلا أن التنبؤ [المنجبة] لهذه التحركات - للتعرف على مدى ملأمة موقع ما - يتطلب معرفة بمجالات أساسية عديدة. أولاً، لابد وأن نفهم مدى تأثير الإشعاع والحرارة الناجمين عن المواد المشعة المخزنة في الجيوكيمياء المحلية (كيمياء المياه الجوفية ومعالذها على سبيل المثال). ويلي ذلك أنه يتعين علينا أن نفهم طبيعة حمل المواد المشعة خلال التربة وأسلوب تحقيق ذلك. فهل هي تكون متركبات (complexes) قابلة للذوبان في الماء؟ وهل تمتاز على سطح جسيمات المواد الغروية التي يتم بعد ذلك حملها في المحاليل المعلقة؟ كما يجب أيضاً أن نبحث عن السلوك الكيمياء الذي يسبب بقاء القدرة الإشعاعية إلى الأبد في المكان الذي نضعها فيه ليا كان. وتعتبر التحولات الكيميائية للعناصر المشعة، بحيث تصبح مركبات قليلة الذوبان جداً في الماء، هي أحد الأمثلة لذلك. بينما يعتبر الامتزاز على أسطح الجوامد الساكنة مثالا آخر.

ولعل أكثر الأمور صعوبة هو الحاجة إلى إجراء تكهنات موثوق بها لفترة مستقبلية بعيدة. ولعلنا نجد هنا توجيهاً من السجل الجيولوجي، متضمناً تلك الملاحظات المتصلة بالمفاعل الطبيعي الذي اكتشف في لوكلو في غرب أفريقيا (نظر الفصل الرابع - ج). وتعنى هذه الحاجة للقدرة على التكهّن طويل المدى إلى أنه يجب علينا أن نبحث عن وسائل أخرى للتعامل مع النفايات المشعة بالإضافة إلى دفنها في باطن الأرض، وأن نسمح هذه الوسائل بطرق أسهل للوصول إلى النفايات المدفونة ومراقبتها. ولعله يمكن - بهذه الطريقة - تحديد المخاطر بشكل أوضح، والسيطرة عليها. والأهم من ذلك أنه لابد أن تكون لدينا المعلومات الأساسية الكافية التي نحتاجها للتأكد من أننا لا نفعل أى بدائل، وأننا نفهم المزايا والمخاطر النسبية لكل منها.

Chemical & Engineering News

"Tending the Global Commons: Nations Struggle for Ways to Check Global Warming and Depletion of Stratospheric Ozone" by L. Ember (C. & E.N. staff), vol. 64, pp. 14-64, Nov. 24, 1986.

"Chemistry in the Thermosphere and Ionosphere" by R.G. Roble, vol. 64, pp. 23-38, June 16, 1986.

"Incineration of Hazardous Wastes at Sea" by P. Zurer (C. & E.N. staff), vol. 63, pp. 24-35, Dec. 9, 1985.

"Dioxin, A Special C. & E.N. Issue," vol. 61, pp. 7-63, June 6, 1983.

"Federal Food Analysis Program Lowers Detection Limits" by W. Worthy (C. & E.N. staff), vol. 61, pp. 23-24, Mar. 7, 1983.

"Chemistry in the Troposphere" by W.L. Chamedies and D.D. Davis, vol. 60, pp. 39-52, Oct. 4, 1982.

Science

"Treatment of Hazardous Wastes" by P.H.

Abelson, vol. 233, p. 509, Aug. 1, 1986.

"Inorganic and Organic Sulfur Cycling in Salt-Marsh Pore Waters" by G.W. Luther III, T.M. Church, J.R. Scudlark, and M. Cosman, vol. 232, pp. 746-749, May 9, 1986.

Scientific American

"Dioxin" by F.H. Tschirley, vol. 254, pp. 29-35, February 1986.

ACS Information Pamphlets

"Acid Rain," 8 pages, December 1985.

"Chemical Risk: A Primer," 12 pages, December 1984.

"Hazardous Waste Management," 12 pages, December 1984.

"Ground Water," 13 pages, December 1983.

Pamphlets available from:

American Chemical Society

Department of Government Relations & Science Policy

1155 16th Street, NW

Washington, DC 20036

الفصل الثالث

الحاجات الإنسانية من خلال الكيمياء

Human Needs Through Chemistry

فى هذا الفصل، سوف نرى مدى أهمية الكيمياء فى كفاحنا المستمر للحفاظ على الحياة، لتحريرنا من عناء العمل الطويل المستمر، وفى النهاية من أجل راحتنا. وسوف نعرض لكافة الاحتياجات الإنسانية الملموسة : الطعام، والطاقة، والمواد، والصحة، والمنتجات التى ترتقى بنوعية الحياة، والحيوية الاقتصادية. وسوف نبدأ بأكثر هذه الاحتياجات أهمية، وهى الإمداد الغذائى المناسب لعالم يتزايد تعداده باستمرار.

إقتلاع الأعشاب الشريرة

Whipping a Wicked Weed

يعتبر نبات "ستريجا اسياتيكا" *Striga asiatica* واحدا من أكثر المهلكات المدمرة للمحاصيل الزراعية المنتجة للحبوب في العالم. ويحد هذا العشب الشرير من الإمداد الغذائي لما يزيد عن أربعمائة مليون شخص في آسيا وأفريقيا. فهو طفيل يذو نفسه بالتعلق على نبات مجاور له، منتج للحبوب، يمتص حيويته. والنتائج هي نبات معوق، ومحصول شحيح، وشعوب جائعة.

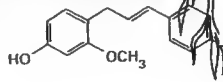
ولقد كشفت الأبحاث الأساسية التي قام بها الكيميائيون والبيولوجيون على نبات "ستريجا اسياتيكا" أمد صور التكيف المذهلة في علاقة العائل - الطفيل في عالم النباتات. فجنود النبات الطفيلي تظل قابعة في ترقب حتى تتحسس اقتراب النباتات العائل باستخدام رادار كيميائي خفي، ويقضض أمر وجود النباتات العائل بواسطة مركبات كيميائية يفرزها، ويستطيع "ستريجا اسياتيكا" أن يميز هذه المركبات ويستخدمها لإشروع في دورة نموه. ويبدأ الطفيل حينئذ فترة نموه المستقلة التي تستغرق أربعة أيام لا بد وأن يقوم خلالها بتحديد موقع العائل القريب منه.

ولقد واجه الباحثون الذين يحاولون حل غموض نظام التعرف هذا، مشاكل يصعب قهرها، وكانوا يبحثون عن مركب مجهول، معقد، لا يتم إنتاجه إلا بكميات ضئيلة للغاية. إلا أنه عن طريق زيادة الحساسية لأغلب الأجهزة الحديثة استطاع الكيميائيون تحديد التركيبات الكيميائية لهذه المواد التي تؤدي إلى التعرف على العائل. وعلى الرغم من ذلك استطاع علماء الزراعة تجميع المادة الكيميائية الفعالة بكميات لا تزيد عن بعض حبات الغبار (بضعة ميكروجرامات). وأحد الطرق المستخدمة هي الرنين النووي المغناطيسي (Nuclear Magnetic Resonance NMR) - التي تعتمد على أن اقوية العديد من الذرات لها مجالات مغناطيسية تستجيب بدرجة يمكن قياسها لوجود اقوية أخرى قريبة منها، وبالتالي فإن قياسات الرنين النووي المغناطيسي الدقيقة تكشف الهندسة الجزيئية حتى للجزيئات المدججة بمعنى أنها تحمل مجموعات كيميائية إضافية فيتعد شكلاها. وهناك طريقة حديثة مشابهة أخرى هي قياسات طيف الكتلة ذات انتشارت الواسع. حيث تعطى للجزيئات - في جو مخلخل الضغط - شحنة كهربية، ثم يتم تعجيلها [تسريعها بانضطاد] بطاقة معلومة.



يستطيع الكيمائيون بقياس السرعات التي تسير بها هذه الجزيئات والأجزاء الناجمة عنها (أو بقياس مساراتها الانحوائية في مجال مغناطيسي) تحديد أوزان هذه الأجزاء، والتعرف على المجموعات الذرية الموجودة. وهذه لمحات ضرورية للتعرف على الهوية الجزيئية. ولقد أمكن الآن تحديد المواد (المخلقة) المصنعة التي تؤدي إلى التعرف على المخلات، وأصبحت تفاصيل تركيباتها معروفة. ويتوفر هذه المعلومات، قد نستطيع التطلع على هذا العشب الشرير باستعمال نفس خدعته. فالكيمائيون يستطيعون الآن تحضير هذه المواد، وإعطاء علماء الزراعة مواد كافية لإجراء اختبارات حقلية تم تصميمها بحيث تتدخّل الطفيل ليبدأ دورة نموه ذات الأيام الأربعة [وإلا مات الطفيل لو لم يجد المخلات]، وسوف يموت ولن يجد عائله أبداً، وبعد مضي عدة أيام يمكن زرع الحبوب بأمان.

وفي ضوء نجاح هذه التجربة، يتم الآن استنباط علاقات طفيل - عائل مشابهة في الولايات المتحدة الأمريكية والتعرف عليها. وبالإضافة إلى الحبوب، فإن محاصيل البقول لها أعداء طفيلية مشابهة. وهكذا فبته بالتعاون مع علماء الزراعة والبيولوجيا يستطيع الكيمائيون أن يبدؤوا دوراً أساسياً في جهودنا لزيادة مولد العالم الغذائية ودرء الجوع عنه.



٣-أ. مزيد من الغذاء

More Food

كانت الزراعة - التي تم اكتشافها منذ اثنتي عشرة ألف سنة - هي أولى محاولات الإنسان لتحسين المعيشة بزيادة التموين الغذائي. وكان التعداد الأمتى وقتها نحو خمسة عشر مليوناً، إلا أن الزراعة ساعدت على زيادته إلى مائتين وخمسين مليوناً منذ أثنى عام. وبحلول عام ١٦٥٠ تضاعف التعداد السكائى إلى خمسائة مليون، ولكن استلزم الأمر مائتى عاماً فقط - حتى عام ١٨٥٠ - ليتضاعف التعداد السكائى مرة أخرى ليصل إلى بليون نسمة، وبعد ثمانين عاماً أخرى، فى عام ١٩٣٠، تجاوز حد البليونين. ولم ينخفض هذا المعدل، ففى عام ١٩٨٥ وصل عدد الأكميين المطلوب إطلاعهم إلى خمسة بلايين، وإذا استمرت الزيادة بمعدل عام ١٩٨٥ - والبالغ ٢٪ كل عام - فإن تعداد العالم فى عام ٢٠٢٠ سيصل إلى حوالى عشرة بلايين نسمة.

جدول ٣-أ-١ معدل تكثر السكان ١٩٦٠ - ١٩٨٠

المنطقة	النسبة المئوية للزيادة السنوية	نسبة التغير للمئوية
	١٩٦٥-١٩٦٠	١٩٨٠-١٩٧٥
العالم	١.٩٩	١.٨١
الدول الصناعية	١.١٩	٠.٦٧
آسيا	٢.٠٦	١.٣٧
أمريكا اللاتينية	٢.٧٧	٢.٦٦
أفريقيا	٢.٤٩	٢.٩١

المصدر: W.P. Maukdi. 1980. Science 209:148-157.

ويبدو أن معدل الزيادة الطبيعية في السكان قد أصبح أيضا على مستوى العالم (جدول ٣ - ١ - ١)، حيث تضيق الدول الصناعية ثمانين مليون نسمة فقط حتى عام ٢٠٠٠، إلا أن الأمر مختلف في أفريقيا حيث يتزايد معدل السكان بمعدل ينذر بالخطر.

وفي عام ١٩٨٢ بلغ عدد الذين ماتوا من الجوع نحو عشرين مليونا - ٣٠٪ من تعداد سكان العالم. وبالإضافة إلى ذلك فإن خمسمائة مليون آخرين تعرضوا لسوء تغذية شديد. وتشير التقديرات إلى أنه في نهاية هذا القرن سيصل عدد الأشخاص الذين يعانون من سوء التغذية الحاد إلى ستمائة وخمسين مليونا. ومن الواضح أن توفير الطعام والغذاء الكافي، وفي النهاية، الحد من معدل نمو السكان، سيكون أحد المشاكل الرئيسية المتزايدة التي تواجه الجنس البشري. فمن هو صاحب المشكلة هنا؟ - البديهي أنها مشكلة أولئك الذين يعانون من الجوع، والذين يعانون من سوء التغذية، أي هؤلاء الذين لا يستطيعون تغيير مجرى الأحداث على مستوى يتجاوز الحدود الشخصية والطول الموقتة. إلا أن جوع الجنس البشري هو - حقا - مشكلة وممسولية هؤلاء الذين يستطيعون التأثير في مجرى الأحداث. وأية محاولة للوفاء بهذه المسؤولية سوف تحتاج بالتأكيد إلى الاختيارات التي تطرحها العلوم. ومن بين هذه العلوم التي تستطيع خلق الاختيارات نجد الكيمياء في المقدمة، وهي يمكنها أن تصنع ذلك، أولا بزيادة مولد الغذاء، وثانيا بتوفير طرق آمنة يستطيع الأفراد بواسطتها الحد من الزيادة السكانية (انظر الفصل الثالث - هـ).

ولا يمكن زيادة إنتاج الغذاء بنسب ملحوظة بمجرد استصلاح أراض جديدة، ففي أغلب البلدان نجد أن الأرض القابلة للزراعة تستخدم بالفعل، و تتطلب زيادة المساحات المستصلحة - في البلاد النامية المكتظة بالسكان - استثمارات مالية هائلة، كما أنها تهدد البيئة المحلية والحياة البرية. ولزيادة التزويد العالمي من الغذاء فيقنا نحتاج إلى تحسينات في إنتاج الغذاء وحفظه، وترشيد استخدام مخصبات التربة والماء والوقود، واستخدام الطاقة الشمسية بطريقة أفضل من خلال عمليات التمثيل الضوئي. ويقوم العلم بتوفير هذه التحسينات، كما تلعب الكيمياء دورا محوريا بتوضيح ماهية الكيمياء النشطة المشاركة في دورات الحياة البيولوجية. ونحن نطور مفهومنا - على المستوى الجزيئي - للعوامل التي يمكن التحكم فيها لتساعد في النضال من أجل مزيد من الغذاء. وتتضمن هذه العوامل الهرمونات والفرمونات، وهياكل النفاذ لذاتي، والمواد المغذية للقلعة في حيواننا ومحاصيلنا الزراعية الغذائية، وكذلك تلك الخاصة بأعناقها الطبيعية.

ونستطيع تحقيق أفضل مواجهة مع هذه المشاكل باستخدام فهمنا الحالي للنظم الحية. فالتحكم في المبيدات - مثلا - هو عنصر أساسي في كفاءة إنتاج الغذاء. ولقد كان التركيز في هذا المجال على استخدام الكيمويات التي تحاول التخلص من الحشرات أو أية حيوانات أو نباتات أخرى يهلكها (عوامل إبادة). وتخطى هذه الطريقة بإحداث خلل في إيزن الطبيعة، وإيلاج مولا غريبة في البيئة. علما بأننا نود السيطرة على الحشرات

الضارة وليس إيلاتها، وتستطيع حينئذ تجنب التأثيرات المدمرة المحتملة والتي قد تصاحب الاختلالات التنشيطية [التكيف مع البيئة] المروية. ونحن نستطيع بفهمنا للكيمياء الحيوية للكائنات الدقيقة ذاتها أن نحد من تأثير الحشرات والنباتات الضارة في إنتاجنا الغذائي بطرق يمكن استخدامها لفترات غير محدودة دون أن يكون لها تأثيرات ضارة في الطبيعة. ولقد حاولت مثل هذه الأمثلة الجوهرية حول النظم الحيوية - بصورة مقترحة - إلى استفسارات حول التركيبات الجزئية والتفاعلات الكيميائية.

وتظهر الأمثلة التالية بوضوح الدور الرئيسي الذي تلعبه الكيمياء في محاولتنا الحالية لزيادة التمثيل من الغذاء العالمي.

هرمونات النبات ومنظمات النمو

Plant Hormones and Growth Regulators

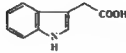
منظمات النمو هي مركبات كيميائية تعمل بتركيزات ضئيلة لتنظم حجم النباتات والحيوانات، ومظهرها وشكلها، وهي تحوي مركبات طبيعية يتم إنتاجها داخل الكائن الحي، وكذلك بعض المنتجات الطبيعية التي تأتي من البيئة. إلا أنه قد وجد أن هناك مركبات عديدة متشابهة (متناظرات) تم تحضيرها في المختبر تستطيع أن تعمل كمنظمات للنمو. وعادة ما يتم فصلها على غرار المركبات التي توجد في الطبيعة، ويعمل بعضها مثلها بنفس الكفاءة، إلا أنها لا تسبب آثاراً جانبية غير مرغوب فيها. والكيمويات التي توجد أصلاً في النباتات أو الحيوانات، وتقوم بتأثير تنظيمي، تسمى الهرمونات (مثل هرمونات النمو وهرمونات الجنس). ويمكن القول بأن الهرمون هو رسالة كيميائية تبعث بين الخلايا. وما يطلق عليه هرمونات النبات تشمل مواد للنمو (مثل الأوكسينات auxins، والجبرلينات gibberellins، وتسينوكينينات cytokinins)، كما تشمل مثبطات للنمو (مثل حمض الأبسيسيك abscisic acid والإثيلين ethylene) والتي يبدو أنه لا توجد بينها صلة تركيبية.

ومن المؤكد أن منظمات النمو هذ لها أهمية اجتماعية (وإقتصادية) هائلة لمستقبل العالم، لأنها تؤثر في كافة أطوار النبات. وللأسف، فبالرغم من معرفتنا بتركيب العديد من منظمات النمو، إلا أن رؤيتنا للأصص الجزئية لنشاطها محدودة. وحيث أن الأمر يتعلق بتدخلات وتفاعلات كيميائية، فلا بد وأن تلعب الكيمياء دوراً محورياً لا يمكن الاستغناء عنه في تطوير هذه الرؤية.

وفيما يلي بعض أمثلة نموذجية لمنظمات النمو، ولاحظ التنوع في التركيب الكيميائي الذي يتركبه الطبيعة لأداء هذه الوظيفة. ولقد خطا العلماء - من خلال التعرف التام على صيغ وتكوين هذه التركيبات - خطوة أساسية نحو فهم عمليات النمو التي يتم تنظيمها والتحكم فيها.

حمض إندول الخليك : إكسين (١) Indol Acetic Acid (IAA), an Auxin

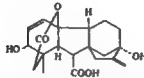
كان هذا المركب هو أول هرمونات النبات التي تم التعرف عليها، فهو يساعد على نمو النبات، وتجذير عقل النبات، وتكوين الثمار بدون تسميد. ولقد أدى تحضير العديد من منقظات هذا المركب ((IAA إلى تكوين أول مبيد تجارى : حمض ٢-٤ ثنائي كلورو فينوكسى الاميتيك أو 2,4D



حمض إندول الخليك IAA (١) : يساعد على نمو النبات

حمض الجبريليك Gibberellic Acid GA (٢)

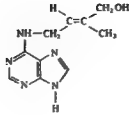
تم التعرف فى النبات والكلنات العضوية الأكنى على مايزيد عن خمسة وساتين مركبا تتصلل بـحمض الجبريليك منذ اكتشافه المشهود فى فطر جابريليا فيرجيكوروى *Gibberella fujikuroi* ولحمض الجبريليك (GA) - الذى ينتج من هذا الفطر لأغراض تجاربه فى مزارع بكتيريه على نطاق واسع استخدامات عديدة ومكثفة فى الزراعة. وتتلوح استخداماته من المساعدة على تكوين براعم الزهور، إلى نمو الأغصان التى لاكتوى على بذور، وتسمين الشجر المنبت المستخدم فى صناعة البيرة.



حمض جبريليك (٢) يبدأ الزهر

السيٲوكينينات (٣) Cytokinins

كان أول سيٲوكينين تم فصله هو مركب يساعد على تقسام الخلية. ومنذ ذلك الحين تم فصل الكثير من المتنظرات، بما فيها تراتس - زياتين من حمض الخلية للنوى الريبوزى منقوص الاكسجين كـنا "DNA"، ومن حمض الخلية للنوى الريبوزى "رنا RNA"، ومن مصادر أخرى، كما تم تحضير عدد آخر من المركبات المشابهة. وتشجع هذه المركبات على تقسام الخلية، وتساعد على عملية الإزهار، وتثبيت البذور، كما أنها تثبط الهرم-



ثلاث - زيتون (٣) يساعد على إنبات البذور

الإيثيلين (٤) Ethylene

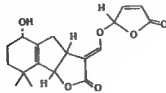
يسلك هذا الغاز البسيط ممالك الهرمون حيث أنه يساعد على إنباج الثمار، وسقوط الأوراق، والإنبات، متكاملاً يساعد أيضاً على نمو الجذور والنباتات. وتستخدم حالياً المادة التي تولد الإيثيلين عند قيمة حمضية pH تزيد عن ٤ (لرصة) بشكل واسع النطاق كأحد منضجات الثمار، ومن المتصور أن الإيثيلين ينظم عمل هرمونات النمو: الأكسين، وحمض الجبريليك (GA)، والسيتوكينين.



الإيثيلين (٤) ينضج الثمار

ستريجول (٥) Strigol

تقع بذور الأعشاب المسحورة (ستريجا *striga*) في التربة لسنوات، وتنبت [تنشط] فقط حين تفرز مادة كيميائية معينة من جذور نبات آخر، وحينئذ تلتصق هذه الأعشاب نفسها بجذور هذا النبات وتعيش عالية عليه (كطفيل). ولقد تم الآن فصل المادة الفعالة - ستريجول - من منطقة الجذور لنبات القطن، وتم التعرف على تركيبها، ويتم الآن تخليقها. ولقد أثبت الستريجول ومتناظراته المخالفة فعالية في التخلص من هذه الأعشاب الطفولية، حيث يتسبب في نموها السريع وازدهارها وموتها قبل زرع المحصول.



ستريجول (٥) - يبدأ نمو الأعشاب

عامل G-2 أو تريجونيلين (٦) G-2 Factor or trigonelline

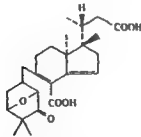
تم اكتشاف يرتبط هذا المركب بأحد المراحل الأربع لدورة إعادة إنتاج خلايا النبات. وتتميز هذه المرحلة التي تعرف باسم G2 أو النجوة 2 بوقفة قصيرة في نشاط النمو. والفصل هذا المركب، أنتجت الأوراق الأولى للنباتات أو الفلقات لخمس عشرة ألف شجيرة باؤلا الحديقة ربع مالجراما قط من عامل G2. وقد يكون لهذا المركب أهمية خاصة حيث توجد صلة بين مرحلة G2 وتكوين تنومات الجنور (التي تسمى عند التيتروجين) والتي لديها القدرة لتحوير عنصر النيتروجين الموجود بالتربة إلى النيترات التي تخصب التربة.



عامل تريجونين G2 (٦) يؤثر في تثبيت النيتروجين

الجليسينوكالين أ (٧) Glycinoacalepin A

الديدان الخيطية [الفيماقودات] هي ديدان صغيرة الحجم تسبب خسائر فلاحية لمحاصيل مثل فول الصويا والبطاطس. ويستطيع بيض الدودة الخيطية [الفيماقود]، أن يبقى سالكا دون تغيير في التربة لعدة سنوات حتى تقوم جنور نبات عاقل موجود بالقرب منه بإفراز مادة تقوم بإسراع تفريخه. ولقد تم حديثا عزل أول منشطات لعملية التفريخ هذه وتم معرفتها، حيث تم خلال فترة استغرقت سبعة عشر عاما زرع مساحة كلية تعامل مساحة خمسماية ملعب كرة قدم بفول الصويا لتعطى مالجراما ونصف المالجرام من المادة التعلية جليسينوكالين أ، والتي تبين أن لها التركيب غير المعتاد (٧). وقد يتم زراعتها تطبيق المتلنظرات المخلقة ذات يوم لتجبر بيض الدودة الخيطية على التفريخ قبل زراعة المحصول.



جليسينوكالين أ (٧) يساعد على تفريخ بيض الديدان

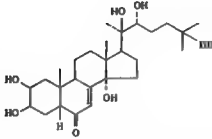
وتعرف الآن المئات من المنتجات الطبيعية للنبات التي تقوم بتنفيذ عملية تنظيم النمو بشكل أو بآخر، وتتميز هذه المركبات بتنوع هائل في تركيبها. وتعرف على هذه التركيب هو الخطوة الأولى نحو استخدامها المنهجي لزيادة تموين الطعام في العالم. ونحن الآن ما زلنا على أعتاب هذه العملية الهامة.

هرمونات الحشرات ومنظمات النمو

Insect Hormones and Growth Regulators

تسبب الحشرات التي تهاجم النباتات الحاملة للغذاء في خفض إنتاجية المحاصيل، وهي بالتالي تحد من موارد الغذاء. وتعدنا الفترة على فهم هذه الأعداء الطبيعية والسيطرة عليها بعدا آخر يمكن بواسطته زيادة ترمين الغذاء العالمي. ولا تتعارض الرغبة في تقليل سوء التغذية والمجاعة في جميع أرجاء العالم مع عنصر الاهتمام الشديد بالبيئة في مجتمعنا. فإيه يمكن السيطرة على الحشرات والنباتات الضارة دون القضاء عليها. وعلاوة على ذلك، فإننا نستطيع من خلال حساسية طرق القياس التي تتحسن باستمرار، التأكد من أنه يمكن متابعة التحكم في الحشرات والنباتات الضارة في نهاية الأمر لتعطينا تحذيرا مبكرا للأضرار الجاقية غير المتوقعة. ومن المؤكد أن المعرفة بالكيمياء الأساسية المتعلقة بنمو الحشرات وتزايد تعدادها يجب أن تمتد لتطرح بدائل قد نحتاجها لننقذ أرواحا بشرية.

هرمونات الانسلاخ (MH) (A) Molting Hormones



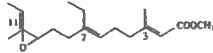
هرمون انسلاخ الحشرة ٢٠-هيدروكسي

إكديسون (A) يسبب انسلاخ الحشرات من جلدها

هناك نوعان من الهرمونات يتصلان مباشرة بتطور الحشرات (والتي تعرف بعمليات التحول الطوري): وهما هرمونات الانسلاخ وهرمونات البلوغ. وتسبب هرمونات الانسلاخ تغيير جلد الحشرات، وأحد الأمثلة هو مركب ٢٠ - هيدروكسي إكديسون (A) 20-hydroxyecdysone. ولقد استخلصت - بشق الأنف - تسعة ملايين من هذه المادة المعقدة (استرويد) من طن من يرقات دود القز (مرحلة لشرقة في تطور الحشرة)، ولقد ظهر أيضا أنها الهرمون الفعال في انسلاخ القشريات crustaceans (رتبة من الحيوانات البحرية تشمل السرطان وجراد البحر، ذات صفة سمكية) وذلك باستخدام ملايين من فصلها من طن من بقايا جراد البحر [الإريبيان]. ولقد اكتشف أن هرمونات الانسلاخ شائعة في النباتات، ومن المحتمل إنها تلجج كوسيلة دفاع ضد الحشرات. ولقد تم التعرف على نحو خمسين مركبا من هذه الاسترويدات لها نشاط هرموني للانسلاخ.

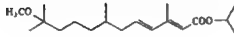
هرمون البلوغ (JH) Juneville Hormone (JH)

تنتج هذه الهرمونات إلى الحفاظ على الحشرات في مرحلة البلوغ، وتم التعرف على أول هرمون بلوغ (٩) باستخدام ٣٠ ملليجر/لما من عينة تم استخراجها من فراشة الليبديتيرا Lepidoptera. وهناك العديد من متناظرات هرمون البلوغ المعروفة الآن، وأكثرها شهرة هو JH III، ويوجد به ثلاث مجموعات من الميثيل تقع على ذرات الكربون ٣، ٧، ١١. ولقد حظت أهمية هذه المتناظرات تحضير الآلاف من المركبات الوثيقة الصلة - أحدها ميثوبرين (١٠) methoprene. وهذا المركب القابل للتحلل الحيوي يتكد (يحاكي) الهرمون الطبيعي، ولذلك فإن الحشرات لن تقلومه بسهولة، وهو يستخدم على نطاق واسع ليكتل مرحلة اليرقات للبق والذباب واليعوس. ونظرا لأنه أنتج يراقت وشرائق ذات حجم متضخم - عن طريق إطالة فترة البلوغ في دود القز - فهو يستخدم الآن على نطاق واسع في الصين لزيادة إنتاج الحرير.



هرمون البلوغ JH - I (٩)

يطلق مرحلة البلوغ



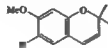
ميثوبرين (١٠)، مبيد حشري

قابل للتحلل الحيوي

الهرمونات المضادة للبلوغ

Anti-juvenile Hormones

وهي مواد طبيعية - أو من صنع الإنسان - تتدخل بشكل ما في التطور الطبيعي لمرحلة البلوغ. ولقد أدى الفحص التفصيلي للتباينات باقتنالم إلى التعرف على عدد من المركبات لها أنشطة مضادة للبلوغ، وهي تسمى البريكوسينات (١١) precocenes. وتتطور بعض الحشرات قبل اكتمال نموها عند معالجتها بالبريكوسينات إلى حشرات بالغة ولكنها عقيمة وضئيلة الحجم.

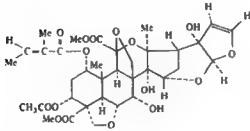


البريكوسينات (١١) - تؤدي إلى التضيق المبكر

مركبات الدفاع الطبيعي : مضادات التغذية

Natural defence compounds: Antifeedants

تقوم النباتات بإنتاج وتخزين عدد من المواد الكيميائية تستخدم في الدفاع ضد الحشرات والبكتيريا والفطريات والفيروسات. ولحد أصناف مواد الدفاع هذى مصنوع من مركبات كيميائية تتداخل مع التغذية. ولقد تم التعرف على عديد من مضادات التغذية وأظهرت بفعالية كبيرة في التركيب. ومن بينها آزاديراكتين (Azadirachtin) (١٢)، الذى يحتمل أن يكون لأكثر مركبات مضادات التغذية فاعلية التى تم فصلها حتى اليوم. وهو يوجد في بذور شجرة النيم؛ *آزاديراكتا إندিকা* *Azadirachta indica* وهى معروفة باستخداماتها في الطب الشعبي. وتكفي كمية مقدارها نانوجرامان فقط لكل سنتيمتر مربع (٢ × ١٠^{-٩} جم / سم^٢) لتوقف جراد الصحراء عن الأكل. وبالرغم من أن المركب (١٢) معقد لدرجة لا يمكن معها تحضيره [صناعيا] للتوزيع التجاري، إلا أنه قد يمكن فصله بكميات مفيدة من الأشجار المزروعة. ومن المعروف أن المركب (١٢) ليس ساما لأن الأغصان الصغيرة من أشجار النيم تستخدم عادة في تنظيف الأسنان [السواك]، وتستخدم أوراقها كمضادات للملاريا، كما أن ثمارها طعام محبب للطيور .



تريسيركتين (١٢) - يسبب توقف جراد الصحراء عن الأكل

إن والبرجقال (١٣) warburganal يبدو مركبا فعالا بصفة خاصة ضد دودة الجيش الأفريقي. فإذا تركت حشرة لمدة ٣٠ دقيقة على أوراق اللوزة التى تم رشها بالوالبرجقال فإنها تفقد قدرتها بشكل دائم على تناول الغذاء. والتبأت الذى استخلص منه الوالبرجقال يشيع استخدامه أيضا كأحد البهارات في شرق إفريقيا، وبالتالي فإنها لا يمكن أن يكون شديد السمية للإنسان. وجميع مضادات التغذية تم استخلاصها عمليا من نباتات تقاوم هجوم الحشرات. وبالرغم من أنه لم يتم تصنيع أى مضاد للتغذية تجاريا حتى اليوم، إلا أنها تقدم سبلا جديدة مثيرة للسيطرة على الحشرات الضارة.



والبرجقال (١٣) - يسبب توقف الديدان عن الأكل

فرمونات الحشرات Insect Phermones

الفرمونات هي مركبات كيميائية تفرزها بعض الكائنات لكي تثير سلوكا محدد لدى أفراد آخرين من نفس النوع. وتعمل الفرمونات كإشارات إتحصال في عمليات التزاوج، والإنذار بالخطر، وتوضيح الحدود المكافية، وشن الغارات، والتعرف على وليف العش، ووضع العلامات المميزة. ولقد اجتذبت الفرمونات اهتماما عظيما كوسيلة لمعالجة الحشرات الضارة، وربما السيطرة عليها.

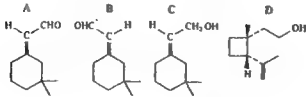
إن أول فرمون للحشرات تم التعرف عليه كان من أنثى دودة القز، وتبين أنه كحول غير منشعب مكون من ست عشرة ذرة كربون ويحتوى على رابطتين مزدوجتين (١٤). ومنذ ذلك الحين، تم التعرف على مئات الفرمونات، بما فيها تلك الموجودة في أغلب الحشرات الزراعية وحشرات الخنافس.



فرمون دودة القز (١٤) أول

جذب للشرهة تم التعرف عليه

إن عملية عزل الفرمونات والتعرف التام عليها تستلزم دقما التعامل مع كميات متناهية الصغر. ولقد تطلب التعرف على الفرمونات الأربعة لخنفساء القطن (المركبات ١٥-١٥ د) أكثر من أربعة ملايين خنفساء وملتئين وخمسة عشر رطلا من النفايات (البراز). واستغرق الأمر ما يزيد على ثلاثين عاما كي يتضح التركيب الذى ينشط للتزواج فى الصرصور الأمريكى (١٦). وتطلب ذلك تجهيز خمسة وسبعين ألفا من ثآث الصراصير التى أنتجت فى النهاية ٢ مليجراما من أحد المركبات، و ٢٠ مليجراما اثنين من المقة من المليلجرام من مركب آخر.



فرمونات أربعة لخنفساء القطن (١٥)

القليل منها يكفى



فرمون الصرصور الأمريكى (١٦)

ينشط للتزواج

وكان لابد من استحداث طرق خلسة لتجميع وتحليل هذه المركبات لتتلاءم مع الكميات القليلة التي يتم فحصها. ولقد أصبح ممكناً الآن استخلاص غدة واحدة من ثنتي فرشة، وإزالة أمعاء خنفساء، وتجميع فرمونات حملها الهواء على صوف زجاجي، وكذلك تطيل الفرمون الناتج من حشرة واحدة، وتحير طريقة قياس الإشارة الكهربائية للاستشعار electroantennogram أحد التطورات البالغة الأهمية في هذا المجال، حيث استخدم الباحثون وحدة حسية منفردة من أحد شعيرات قرون الاستشعار (التي تستخدم للشم من قبل الحشرة) للتعرف على وجود هذه المركبات.

وبالإضافة إلى الفرمونات الطبيعية، يستمر الكيميائيون في تخليق الفرمونات الصناعية. ولقد استخدمت المصادر المزودة بالفرمونات على نطاق عالمي لمراقبة وفحص تجمعات الحشرات، وهي تساعد في تحديد التوقيت الدقيق لاستعمال مبيدات الحشرات فتقلل بذلك كمية الرش، كما تساعد في عمليات اصطياد الحشرات. وعلى سبيل المثال، فقد تم حديثاً نشر ما يزيد عن مليون مصيدة في غابات النرويج والسويد لفترة أربع سنوات مما أفضى إلى اصطياد أربعة بلايين خنفساء من خنفساء الشجر الراتنجي كل سنة. وأحد الاستخدامات التجارية الأخرى هو توزيع الفرمون في مساحة ما بهدف إرباك الحشرات. ففي عام ١٩٨٢ استخدمت الفرمونات على مساحة مائة وثلاثين ألف هكتار من القطن للسيطرة على ديدان القطن الحمراء، وعلى مساحة ألفي هكتار من الخرشوف للسيطرة على غثة الزغب، وعلى مساحة مئتين ألف هكتار من الطماطم لمحاربة الدودة الدبوسية (تصيب المعى المستقيم وخاصة عند الأطفال).

ومما تزال هناك أسئلة عديدة حول أساسيات الكيمياء والبيولوجيا للفرمونات تنتظر الإجابة، ومن الواضح أن الأبحاث الجارية على الفرمونات سوف تقدم - على المدى الطويل - مكاسب مفيدة للزراعة والصحة.

المبيدات Pesticides

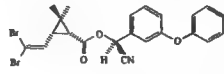
إن المبيدات - مبيدات الحشرات، ومبيدات الأعشاب، ومبيدات الفطريات - ضرورية لمحاولاتنا من أجل تحسين إنتاج الغذاء والأياف، وكذلك للتحكم في الأمراض المنقولة عن طريق الحشرات إلى الإنسان والماشية. وعلى الرغم من أن هناك تغييرات هامة قد ظهرت حديثاً في استخدام المبيدات، إلا أن الاهتمام بالبيئة يزداد من صعوبة إنتاج مبيدات آجود للاستخدام المصلي في الولايات المتحدة الأمريكية. فالوقت اللازم لتطوير مركب جديد يصل حالياً إلى ما يقرب من عشر سنوات، وتبلغ تكلفته نحو ٣٠ (ثلاثين) مليون دولار. ولابد من تخليق مايزيد عن عشرة آلاف مركب جديد - في المتوسط - واختبارها قبل التوصل إلى مبيد واحد يمكن اعتباره آمناً بدرجة مقبولة، ويمكن بالتالي تسويقه.

المبيدات الحشرية Insecticides

لقد صيغت أغلب المبيدات الفعالة التي اكتشفت حديثاً على غرار المنتجات الطبيعية، وهي تعمل على التأثير في الجهاز العصبي للحشرات، وتتضمن هذه المبيدات الحشرية دلتامثرين (١٧) وكارتاب (١٨) وهي تقوم على مركبات توجد في الأفيون لزهرة الذهب [chrysanthemum] والدينان البحرية. وهناك مركب آخر في مرحلة الإعداد والتصميم هو بيرسيد (١٩) الذي يحتوى على وحدة حلقة نافذة ثنائية الأثير. ولقد أدى التخليق الكيميائي، وبرامج الاختبارات، إلى التوصل إلى تركيبات مبتكرة تعمل كسموم للمصعب، ومثبطات لتحضير الكيتين chitin المادة قرنية تشكل جزءاً من الالهاف الخارجى فى الحشرات والقشريات، ومعوقات للنمو (٢٠). ولقد ساعدت هذه السلسلة الجديدة والمتنوعة من أصناف المبيدات الحشرية الإنسان بشكل هائل في معركة السيطرة على الكائنات الضارة.

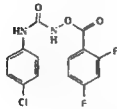


بيرسيد (١٩) - مبيد حشري تخليقي

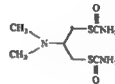


دلتامثرين (١٧) مبيد حشري

من زهرة الذهب



معوقة للنمو (٢٠)



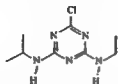
كارتاب (١٨) مبيد حشري

من الدينان البحرية

مبيدات الأعشاب Herbicides

تعمل هذه المواد على التحكم في الآفات العشبية. ولقد أمدتنا التركيب المبتكرة المشتقة من خلال التخليق الكيميائي بتنوع من المبيدات العشبية الجيدة في السنوات الأخيرة. وتعمل مركبات البيوتيلات (٢١) butylates فطها في الأعشاب قبل بزوغها من التربة، بينما يمنع الاترازين (٢٢) atrazine عملية التمثيل الضوئي التي يقوم بها العشب. بينما توجد هناك مبيدات أخرى تتدخل في عملية إنبات البذور أو تعوق تكوين الكلوروفيل، وتعتبر مقاومة الأعشاب للمبيدات العشبية مشكلة متزايدة الأهمية. وتفتح البحوث الجينية

[الوراثية] الموجهة حاليا نحو تحسين مقاومة المحصول أنه يحب نقل الجينات التي أنتجها الشب إلى المحصول حتى يصبح مقاوما للمبيدات العشبية.



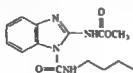
الترازين (٢٢) يمنع عالية التمثيل الضوئي



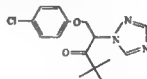
الببوتيات (٢١) معطل للتحكم الضمى

مبيدات الفطريات Fungicides

لقد حدثت تطورات رئيسية في مبيدات الفطر والمضادات الحيوية للتحكم في أمراض النبات التي تسببها الكائنات الفطرية والبكتيرية الدقيقة. وتعمل بعض مبيدات الفطر مثل تراي أنيمفون (٢٢) triadimefon عن طريق إبطاء تخليق حمض الخلية النووي "رنا RNA". بينما تمنع مركبات أخرى - مثل البنوميل (٢٤) benomyl - أقسام الخلية أو تكوين جدرانها. وهناك حلجة إلى مبيدات فطرية جديدة لا تختار أهدافها بعناية فائقة وحسب، ولكنها تستطيع إعاقة أكثر من وظيفة بيولوجية للفطر بدرجة تكفي لتقليل احتمال تطور مقاومته.



بنوميل (٢٤) يمنع أقسام الخلية



تراي أنيمفون (٢٣) يبطئ نمو الفطر

تقنيات خاصة Special techniques

هناك إحتياج إلى تقنيات، وتجهيزات، وإمكانيات متخصصة لحل المشاكل المتعددة للجوانب التي تتم مواجهتها في كيمياء المبيدات. ويتم الحد من كميات المبيدات التي يمكن استخدامها في المحاصيل حتى لا تتعرض لبقايا من الكيمويات الخطيرة. كما يتم أيضا تقييم تأثير النواتج الكيميائية الجانبية لاستخدام المبيدات على البيئة ومستويات الأمان. ولقد تمت دراسة بعض الشواوب الضارة تحت سيطرة محكمة؛ مثل رباعي كلورو ثنائي بنزو داي أكسين tetrachlorodibenzodioxin ("الداي أكسين") وهو أحد الشواوب التي توجد في المبيد (2,4,5-T)، والنيتروز أمينات nitrosamines التي تظهر في بعض المبيدات العشبية الأخرى الغنية. ونظرا لأن بحوث المبيدات تتضمن تخصصات علمية متعددة، فإنها تتطلب تعاوننا متزايدا على المستوى المحلي، والوطني، والدولي، بين علماء الصناعة والحكومة والجامعات.



داى برويل نيتروز أمين (٢٥) أحد الشواهد الضمنية

تستطيع البحوث في مجال كيمياء المبيدات أن توفر للمزارعين ومستوى الصحة العامة طرقاً آمنة وفعالة للسيطرة على الأوبئة. ويؤدي البحث إلى استبدال المركبات التي قد تكون شديدة السمية، أو التي لها آثار غير مرغوبة على المدى البعيد، بمبيدات آمنة وبيئية. إن مشاكل التحكم في المبيدات معقدة، ويمثل حلها أهمية قصوى لخير المجتمع، ومن ثم فإن الارتباطات طويلة المدى ببحوث المبيدات ضرورية، وسوف تكون مجزية.

تثبيت النيتروجين والتخليق الضوئي (التمثيل الضوئي)

Fixation of Nitrogen and Photosynthesis

يعتمد إمدادنا الغذائي في النهاية على نمو النباتات، ومن ثم فإن جانباً أساسياً في زيادة التمثيل والإمداد العالمي الغذائي يعتمد على تعميق معرفتنا بكيمياء النبات. وهناك جبهتان تستحقان التنويه نظراً لأن الأمل معقود عليهما، وهما تثبيت النيتروجين والتخليق الضوئي.

تثبيت النيتروجين Nitrogen Fixation

النيتروجين هو عنصر أساسي في كيمياء كل المنظومات الحية، وهو أحد العناصر التي تستطيع أن تحد الإمداد الغذائي. وحيث أن النيتروجين يتم امتصاصه من التربة عندما ينمو النبات، فإن استعراض النيتروجين في التربة موضع اهتمام أساسي في الزراعة، وهذا هو سبب تدوير المحاصيل إلى زراعة محاصيل مختلفة بالتتابع في التربة[وهو تقليد متبع منذ القدم، ويتمثل ذلك في اهتمام المزارعين الشديد باختيار نوعية الأسمدة المستخدمة وتحديد كميتها. ومن الغريب أن النيتروجين عنصر متوفر بكثرة – فالهواء مكون من ٨٠٪ نيتروجين – إلا أنه موجود في الحالة العنصرية التي يصعب تحويلها إلى مركبات مفيدة. وتستطيع بعض النباتات أن تحول عنصر النيتروجين إلى مركبات يتم استخدامها، ونود أن نعرف كيف تقوم تلك النباتات بذلك.

تستطيع بعض أنواع البكتيريا والطحالب أن تختزل النيتروجين الموجود في الهواء إلى أمونيا (تثبيت النيتروجين)، ثم تقوم النباتات بتحويل الأمونيا عندئذ إلى أحماض أمينية، وبروتينات، ومركبات نيتروجينية

أخرى. وهناك مجموعة مثيوبة نوعا من الاكتشافات الدقيقة لديها القدرة على اختزال النيتروجين. كما توجد مجموعة من النباتات يطلق عليها البقوليات - وهي تشمل فول الصويا والبرسيم - لها القدرة على تثبيت النيتروجين بمعاونة البكتيريا التي تعيش على جذورها. وهناك نحو مائة وسبعين صنفا من النباتات غير البقولية تقوم أيضا بتثبيت النيتروجين بهذه الطريقة. وتتمثل مثبتات النيتروجين الإضافية الموجودة في الطبيعة في بعض البكتيريا التي تعيش حرة، والطحالب الزرقاء المخضرة.

ويحتاج تثبيت النيتروجين وجود إنزيم يطلق عليه نيتروجيناز *nitrogenase* [الإنزيم المثبت للنيتروجين]، وهو يتكون من بروتينين؛ أحدهما بروتين ثنائي نيتروجيناز *dinitrogenase* وله وزن جزيئي نحو مائتين وعشرين ألفا، ويحتوي على ذرتين من المولبدنوم ونحو اثنتين وثلاثين ذرة من كل من الحديد والكبريت النشط. والبروتين الآخر (ثنائي نيتروجيناز ريدكتاز *dinitrogenase reductase*) [الإنزيم المختزل لإنزيم النيتروجيناز] مكون من وحدتين فرعيتين متمثلتين، وزن كل منهما الجزيئي ٢٩٠,٠٠٠ (تسعة وعشرين ألفا)، كما يحتوي كل جزيء منهما على أربع ذرات من الحديد وأربع ذرات من الكبريت.

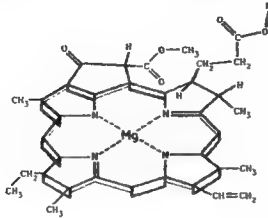
ولقد تم التعرف جزئيا على التتابع الخاص بأحدث اختزال عنصر النيتروجين إلى أمونيا المتعلقة بمركب هذا الإنزيم وذلك من خلال تقنيات التحليل الطيفي وطرق التنقية. وهناك العديد من الجوانب الهامة لم يتم فهمها بعد. وقد أعطينا البحوث على المركبات الأخرى التي يمكن اختزالها أيضا بواسطة هذه الإنزيمات (مثل الاستيلين، والسيفيد، وأيون الهيدروجين، والبروبان الحلقي) بعض المعلومات الموثقة الضرورية لفهم هذه الجوانب الغامضة. ومن ناحية أخرى فإن هناك عدد من المركبات الفلزية المبتكرة تبشر بدور فعال كعوامل حفز لتثبيت النيتروجين.

وعلى مسعد آخر نشط تم تطبيق الدراسات الجينية [وراثية] في عمليات تثبيت النيتروجين في النباتات. فقد تسمح تقنيات حمض الخلية النووي 'دنا' *DNA* النمذج بالتحكم في تقدم العمر في النبات لإطلاق فترة تثبيته للنيتروجين، أو بتطوير سلالات من البكتيريا لها كفاءة أعلى لتثبيت النيتروجين. وما زال الهدف الأكثر جراءة هو نقل قدرة تثبيت النيتروجين جينيا [وراثيا] إلى النباتات حاملة الغذاء حتى تصبح قادرة على التسميد الذاتي.

التخليق الضوئي *Photosynthesis*

سوف نناقش التخليق الضوئي وعلاقته بإمداد الطاقة في العالم فيما بعد (الفصل الثالث - ج). وحيث أن جميع إمداداتنا الغذائية تعتمد في النهاية على نمو النباتات، فبنا نرى أن التخليق الضوئي هو أيضا المفتاح لتكوين العالم بالغذاء. والتخليق الضوئي هو العملية التي تحدث في الطبيعة، وتقوم فيها النباتات الخضراء، والطحالب، والبكتيريا المخلقة ضوئيا، باستخدام الطاقة المستمدة من ضوء الشمس لتحفز تفاعلات كيميائية في

النباتات. وتحول هذه التفاعلات ثنائي أكسيد الكربون والماء إلى جزيئات الكتلة البنيوية العضوية التي تستخدمها خلايا النبات التي تعمل كمصانع كيميائية لتلبى حاجة النبات. ويبقى تحديد آلية التخليق الضوئي هدفا هاما حيث أن ١١١٠ ملنا من الكربون تتحول سنويا إلى مركبات عضوية بواسطة التخليق الضوئي. وبالرغم من التقدم السريع المذكور في الفصل الثالث - ج. إلا أننا مازلنا بعيدين عن نسخ [تقليد] عملية التخليق الضوئي الطبيعي في المختبر. ويأمل الكيميائيون ويتوقعون - على الرغم من ذلك - أن يضيفوا إلى تموين الغذاء العالمي (وكذلك تموين الطاقة) من خلال تطوير نظام تخليق ضوئي اصطناعي يستخدم الطاقة الشمسية لينتج غذاء لنا ووفيرا للمشية.



الكلوروفيل يمتص ضوء الشمس
لزيادة التخليق الضوئي بالطاقة

غذاء من البحر Food from the sea

تغطي المياه واحدا وسبعين في المائة من سطح الأرض، ولذلك فإن أكثر من ثلثي الطاقة الشمسية المتوفرة للتخليق الضوئي تمتص في محيطاتنا وبحارنا. إلا أنه حتى الآن - على المستوى العالمي - لم يشكل الغذاء المستخلص من المياه نفس أهمية الغذاء من المصادر البرية. ولقد وفرت البحار والأراضي المغمورة بالمياه لثنتين في المائة فقط من إجمالي ٣٠ رليون طن من الغذاء المحصود في عام ١٩٧٥، وعلاوة على ذلك، فإن محصول السمك والرخويات والقشريات قد أصبح ثابتا في السنوات الأخيرة. ويمكن إحداث تطورات محسوسة - على سبيل المثال - في مجالات تقنيات الزراعة المائية، وفي تنمية للطحالب والأسمك والقشريات. وتمثل معرفة الكيمياء المتعلقة بدورات الحياة البيولوجية في المخلوقات المائية مطلوبا ضروريا لتحقيق هذا التقدم.

تقنيات العزل والتشخيص للجزيئات النشطة حيويًا

Isolation and Characterization Techniques of Bioactive Molecules

يعتبر كل هذا التقدم الذى تمت مناقشته من قبل إنجازًا كبيرًا فى ضوء الكميات الصغيرة من المركبات الجزيئية المعقدة المتاحة للعزل والتعرف عليها. وبينما قد تستغرق عملية التنقية الناجحة سنوات من العمل، إلا أنها خطوة أولى ضرورية من أجل شرح السلوك البيولوجى على أسس من التركيب الجزيئى. وبالإضافة إلى ذلك فإن هناك طرقًا جديدة وفريدة يتم تطويرها لتحديد كل من كمية المركب الكيميائى الذى تم فصله ونوعه بدقة. وفى حالة الجزيئات النشطة حيويًا، تكون هذه الطرق ذقها بيولوجية عادة فى طبيعتها، وتسمح للكيميائيين أن يعضوا بشكل فعال بكميات متناهية الصغر من مادة ما؛ فى مدى جزء من ألف مليون جزء من الجرام (أى نانوجرام؛ ١٠^{-٩} جرام).

ولقد كانت لمرق الفصل والعزل هذه عاملًا أساسيًا مسئولًا عن إنطلاقة الهندسة الجينية. والعملية الأساسية فى الهندسة الجينية هى القدرة على تقطيع شريط حمض الخلية النووى "DNA" فى مواقع محددة، ويسمى هذا التقطيع "تسما". ويتطلب اكتشاف ماهية نواتج القسم عزلها بدرجة معقولة النقاء. وتلبى تقنيات الكروماتوجرافيا والالكتروفوريس [الفصل الكهربى] هذه الحاجة.

لقد كان من غير المستطاع تحديد أى من التركيبات الجزيئية - التى عرضنا لها فى هذا الجزء - بدون استخدام أحدث الطرق الطيفية. وبدون شك، فإن الجهاز الذى أحدث أكبر الأثر هو جهاز الرنين النووى المغناطيسى NMR، الذى يسمح بتوضيح التركيب المحلية الجزيئية المجاورة للذرات المفردة فى جزيء كبير.

ولقد كان قياس طيف الكتلة - كذلك - فى غاية الفاعلية عند تقييمه بمقترنتا على التعرف على جزيئات أكبر فأكبر. ويمكن حاليًا قياس المواد الصلبة التى يصل وزنها الجزيئى إلى ثلاثة وعشرين ألفًا، والتى لا يوجد لها ضغط بخارى يذكر، فنحن نحتاج - تحت الظروف المناسبة - إلى كمية قليلة، لا تتجاوز ١٠-١٣ جرامًا من المادة الصلبة. ويظهر التحليل الطيفى المعتمد بالحاسوب [للكمبيوتر] للأشعة تحت الحمراء، وأشعة راسمان، الحركات الاهتزازية التى تميز مجموعات كيميائية بذاتها. وتستطيع طرق للتشتت (الأشعة السينية، والنيوترونية، والمجهر الالكترونى) الآن توضيح تركيب المتبلورات الحيوية غير المتصلية وأشكالها، بما فيها البروتينات المرنة. ولقد لعبت هذه الأجهزة القوية دورًا محوريًا فى الإنجازات التى ذكرناها من قبل فى هذا الفصل، فهى أساسية لتقدمنا المستمر فى العلم الذى يدعم الطرق الحديثة لإنتاج الغذاء.

الخلاصة

إن التمرين الذاتي والاستخدام الفعال للطاقة ينيقن بسرعة كاهتمامات رئيسية تشغل مستقبل العالم. وشعور "غذاء أكثر" يتطلب فهما للقواعد الأساسية للطبيعة حتى يمكن إتخاذ اختبارات حكيمة. ولقد أصبح التصنيف التقليدي لتخصصات علوم الحياة، والكيمياء، والكيمياء الحيوية، والفيزياء، والسيولوجيا، والطب، أقل وضوحا. بينما أصبح التعاون بين العلماء ذوي الاهتمامات الواسعة والمتداخلة أكثر شيوعا حين اتجهت البحوث نحو موضوعات تتعلق بطبيعة الحياة. ويلعب الكيميائيون دورا أساسيا في مثل هذا التعاون عبر التخصصات المختلفة المتداخلة، لأننا نحتاج إلى معرفة تركيب الجزيئات وبنيتها، وتقدير فاعليتها، وكيفية تحضير جزيئات لها أهمية بيولوجية. وسوف تلعب الكيمياء دورا محوريا في البحث عن الخيارات التي سوف تساعدنا على توفير الغذاء للعالم، وتحديد تعداده في العقود القادمة.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

- "First Tunichrome Isolated and Characterized" by R.J. Seltzer (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 67-69, Sept. 16, 1985.
- "Plants Natural Defenses May Be Key to Better Pesticides" (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 46-51, May 27, 1985.
- "Proteinaceous Pheromones Found in Golden Hamsters" by R.J. Seltzer (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 21-23, Oct. 22, 1984.
- "Pesticide Chemists Are Shifting Emphasis from Kill to Control" by W. Worthy (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 22-26, July 23, 1984.
- "Cutting Carbonyl Group Stabilizes Weed-

killer" (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 26-27, Apr. 23, 1984.

"Lemon Odor Helps Identify Male Moth Pheromone" (C.&E.N. staff), vol. 61, pp. 34-36, Sept. 19, 1983.

"Ultraviolet-Active Compounds Kill Insect Pests" (C.&E.N. staff), vol. 61, p. 334, Apr. 11, 1983.

"Allelopathic Chemicals, Nature's Herbicides in Action" by A.R. Putnam, vol. 61, pp. 34-45, Apr. 4, 1983.

"Herbicides" by H.E. Sanders (C.&E.N. staff), vol. 59, pp. 20-35, Aug. 3, 1981.

"Photosynthesis and Plant Productivity" by I. Zelitch, vol. 57, pp. 28-48, Feb. 5, 1979.

الجمال سطحي فقط

Beauty is Only Skin Deep

هل حدث أن فكرت أبداً في الدخول في مشروع لطوب مصنوع من الذهب؟ ببساطة تقول قطعة كبيرة من الذهب ومنشاراً للمعلن لتقطع طوبة من الذهب جمولة الشكل ولها وزن خفيف. لكن للأسف، فإن سعر الطوبة الواحدة يبلغ ما بين مائة وأربعين ألف - مائة وخمسين ألف دولاراً ولا يوجد مجال لهامش الربح. ولكن تصور أنك قد حصلت على طوبة عالية، حيث يبلغ سعر الجملة للطوبة في جنوب [ولاية] جرسى سبعة عشر سنتاً، وقمت بمجرد طلاء سطحها فقط بالذهب، سينخفض السعر كثيراً، وسوف يصبح لديك طوبة جميلة - على الأقل 'سطحياً'.

إذاً، كم يتكلف مثل هذا النطاء للسطح؟ بدايةً، ضع طبقة سمكها ذرة واحدة من ذرات الذهب على كل سطح للطوبة. دعنا نرى - بوصتين في أربعة في ثمانية - وسعر الذهب ثلاثمائة وعشرين دولاراً للأطوبة - ونحتاج إلى طبقة مقدار سمكها ذرة واحدة، إذاً سوف يكلفنا ذلك مايساوى ٣٠ سنتاً .. عجباً، هكذا حصلنا على منتج جذاب بسعر كلى للمادة ١٧.٣٢ سنتاً (دون تكلفة التصنيع).



سنت ١٧.٣٢

هذا أمر مثير إلى حد كبير. فهو يعني أن الطبقة الخارجية (السطح) لهذه القطعة الذهبية التي تقدر بنحو مائة وخمسين ألف دولار - تحتوي على ذرات معدودة حتى أنها تتكلف أقل من سنت واحد. إذن فذلك الجزء الضئيل من الذرات على سطح قطعة من الفلز هو الذي يتحكم في الكيمياء الخاصة بها، فإن هذه الذرات السطحية هي تلك التي تحدد - على سبيل المثال - ما إذا كان سطح هذا الفلز يعمل كمعامل حفاز أم لا، والعوامل الحفازة هي المسؤولة - بطريقة أو بأخرى - عن حوالي عشرين في المائة من إجمالي الدخل القومي في الولايات المتحدة الأمريكية.

إن ما هو العامل الحفز؟ إنه مادة كيميائية تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي دون أن تدخل بذاتها في التفاعل (أي أنها لا تستهلك أثناء أدائها لوظيفتها). ويقوم العامل الحفز الصلب بتقديم سطحه فحسب كمكان تنلقى فيه الجزيئات الغازية. فعلى سبيل المثال، حين يهبط جزيء من الميثانول على سطح عامل حفاز من الروديوم، فإنه عادة ما يلتصق بالسطح لفترة (يصبح ممتزاً). والآن، إذا حدث ووصل جزيء أول أكسيد الكربون إلى السطح، فإنه يتفاعل مع جزيء الميثانول الممتز ويترك السطح كحاملض خالو (استيثك). وحين يتقابل الميثانول وأول أكسيد الكربون في الطور الغازي فإيهما لن يتبادلا حتى مجرد التحيّة مع بعضهما بعضاً، ولكن نظراً لوجود ذلك المناخ الخاص الذي توفره هذه الطبقة الرقيقة من ذرات السطح على الروديوم الحفز، فإن الميثانول وأول أكسيد الكربون يتحدان بسرعة لدرجة أن ٥٠٠,٠٠٠ (خمس مئة ألف) طن من حمض الخليك التجاري تصنع سنوياً بهذه الطريقة!! وهذا النوع من التعمول قد يتراوح فيما بين ألف إلى مليون مرة حين تتجح هذه التفاعلات الكيميائية.

ومن أجل هذه النجاحات، يهتم الكيميائيون بشدة بدراسة كيفية أداء هذه الطوبات الذهبية الحفازة لوظيفتها. فماذا يحدث بالفعل لهذه الطبقة الرقيقة من الجزيئات الممتزة حين تجيء وتذهب على سطح فاز حفاز؟ لسوء الحظ، هذا هو المكان الذي تعمل فيه قاعدة "السطحية" ضدنا، فإذا لم يكن هناك الكثير على هذا السطح، فن يكون هناك الكثير الذي نراه.

ولكن لدينا في هذه الأيام العديد من الأجهزة القوية التي نستطيع أن نتعرف بها على الخواص الفريدة لسطح الفلز. وتمكننا هذه الأجهزة كذلك من مراقبة الجزيئات حين تستقر على لسطح العوامل الحفازة مثل البلاتين والروديوم وغيرها. ونستطيع أن نرى كيف تتغير الجزيئات كيميائياً بواسطة السطح الفلزّي لتصبح أكثر فاعلية حين يظهر شريك متفاعل مناسب. إذا قد بدأ الكيميائيون في فهم كيفية تصميم هذه الطوبات الذهبية الحفازة لتصنع مائزيد. وحالياً، فإن كل جالون من البترول الذي نستخدمه قد بدأ كمجموعة من الجزيئات المقدر لها أن تجعل محرك سيارتك يقرقع، إلا أن كيميائياً ما قد حولها باستخدام الحفز إلى جزيئات أخرى تجعل تلك تهر. ولكننا ننظر الآن كما إلى مخزون جديد من الطاقة به المزيد من الملوثات الكبريتية وللقلزية التي تتطلب عوامل حفازة أجود كثيراً حتى تستطيع الحفظ على هدير محرك السيارة مع الاحتفاظ بالهواء نظيفاً في الوقت نفسه. وسوف نقوم بذلك عن طريق تعلم كيفية عمل هذه الطوبات الذهبية الحفازة حتى نستطيع أن نفضلها طبقاً لاحتياجاتنا. وهذه حالة يمكن للجمال السطحي فيها أن يكون مثمراً حقاً.

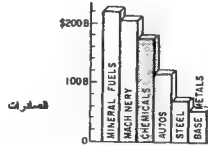
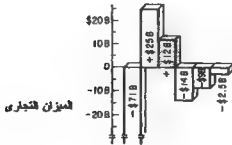
٣- ب . عمليات جديدة

New Processes

هناك سبب رئيسي لرغبنا في فهم التفاعلات الكيميائية والتحكم فيها، وذلك لتحويل المواد الوفيرة الزائدة عن الحاجة إلى مواد مفيدة ، وحين يمكننا القيام بذلك على نطاق اقتصادي ذي شأن، فلن التفاعل (أو سلسلة التفاعلات المؤدية إلى ذلك)، تسمى عملية كيميائية.

فكثير من الكيميائيين العاملين مشغولون بالعمل على تحسين العمليات الكيميائية القائمة حاليا إلى حد الإقفلان، بالإضافة إلى تطوير عمليات جديدة. ولقد انعكس نجاحهم في حيوية الصناعات الكيميائية في الولايات المتحدة الأمريكية وقوتها الحالية، حيث يتم إنتاج بلايين الأطنان من الكيماويات بسعر منخفض ، وبإنتاجية عالية، وبمثل نفقات ممكنة. فحين ننتج في الولايات المتحدة الأمريكية على سبيل المثال ٩٨ بليون رطل من الألياف الصناعية (مثل البولي إستر)، و٢٨ بليون رطل من البلاستيك (مثل البولي إيثيلين)، و٤ بليون رطل من المعطوط الصناعي سنويا. ولكي نعرض بضخامة هذه الأرقام للإنتاج السنوي، تخيل عشرة ملاعب كرة قدم ذات أقبية فضائية عالية، فسوف تجد أن ٩٨ بليون رطل من البولي إستر يمكن أن تملأها جميعا.

ويمكن أن يعزى موقفنا [الأمريكي] الحالي في صدارة العالم في هذه الصناعة المتسعة المجال إلى قوتنا في مجال الحفز الكيميائي. ويتضح للدور الرئيسي للعوامل الحفازة في الصناعة من خلال التقديرات أن حوالي ٢٠٪ (عشرين في المائة) من إجمالي الدخل القومي قد نتج من خلال استخدام العمليات الحفزية. ويظهر في الألق أن المواد الحفزية الجديدة سوف تساعدنا على طرق موارد طاقة جديدة (انظر الفصل الثالث - ج).



المواد الكيميائية : ثقي أكبر ميزان تجارى موجب

الحفز هو مادة تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية دون أن تستهلك. ويمكن زيادة سرعة بعض التفاعلات بمعامل كبير يصل إلى عشرة بلايين (١٠١٠). ويستطيع الحفز الانتقائي أن يقوم بنفس الأثر الهائل، ولكنه يعمل على تسريع [تسريع بالطراد] تفاعل واحد فقط من التفاعلات العديدة المتنافسة. والحفز انتقائي الجسمانية [الانتقائي للشكل الجسم] لا يتحكم في المنتج النهائي فقط بل يفضل أيضا شكلا [مجساميا] معينا للجزء، وعادة ما يكون لذلك تأثيرات ملحوظة في الخواص الفيزيائية (مثل قوة الشد، والصلابة، واللدانة)، أما بالنسبة للمواد النشطة بيولوجيا فهو يؤثر في فاعليتها. ويمكن تصميم الحفز طبقا للطبيعة الفيزيائية أو الكيميائية للمادة المحفزة.

* وفي الحفز غير المتجانس، يحدث التفاعل الحفزي على السطح الفاصل بين الجوامد وخليط من الغازات أو السوائل المتفاعلة.

* وفي الحفز المتجانس، يحدث التفاعل إما في خليط غازي أو في محلول سائل يذوب فيه كل من الحفز والمتفاعلات.

* وفي الحفز الكهربائي، يحدث التفاعل عند سطح قطب متصل بمحلول، إلا أنه يتم مساعدته بتيار كهربائي ساري، ومن ثم فالحفز الكهربائي يمثل الحفز غير المتجانس إلا أنه يضيف فرصة لإثقال الطاقة الكهربائية أو سحبها من التفاعل.

* وفي الحفز الضوئي، يمكن للتفاعل أن يحدث عند سطح صلب (إما فيه سطح قطب)، أو في محلول سائل، إلا أنه يتم تعزيز الطاقة في هذه التفاعلات بواسطة الضوء الممتص.

* وفي الحفز الإنزيمي، تظهر بعض خواص كل من الحفز غير المتجانس والحفز المتجانس معا. فالإنزيمات هي تراكيب بروتينية كبيرة تمدنا بسطح - أو سطح بيئي [بين طورين] - يمكن أن يطلق عليه جزيء متفاعل ذاتي في إنتظار التفاعل. وبالإضافة إلى ذلك، فإن الإنزيم يمدنا ببيئة كيميائية مناسبة تحفز التفاعل المطلوب عند وصول الشريك المناسب.

وسوف نناقش فيما يلي بعض الجوانب من كل من هذه الحالات الحفزية التي تنطبق بتطوير عمليات كيميائية جديدة. كما سوف نعرض لها مرة ثانية (في الفصل الثالث - ج) نظرا لأهميتها في تطوير موارد جديدة للطاقة.

الحفز غير المتجانس Heterogeneous catalysis

الحفز غير المتجانس هو جامد [جسم صلب] يتم تحضيره، وله مساحة سطح كبيرة جدا - ما بين واحد إلى خمسة أمتار مربع لكل جرام - يمكن أن يحدث عليها تفاعل كيميائي. وحتى ندرك مدى كبير مساحة هذا

السلح، لتعتبر مكعبا يزن جراما واحدا من حفار البلاكين يبلغ ارتفاعه أربعة ملايين مترات، وتبلغ مساحة سطحه سنتمترا مربعا واحدا، فإذا جزأنا هذا المكعب إلى ثمانية مكعبات متساوية فإن مساحة السطح ستضاعف، ولكي نصل إلى مساحة قدرها مائة متر مربع لكل جرام، فإن هذه العملية يجب أن تستمر حتى يتجزأ هذا الجرام المكعب إلى ١٨١٠ مكعب صغير، يبلغ طول ضلع كل منها أربعين أنجستروما، ويحتوى على ٢٧٥٠ (الآتين وسبعمئة وخمسين) ذرة بلاكين فقط.

ويبين جدول ٣ - ب ١. التوقعات التجارية المتوقعة للتطورات في الحفز غير المتجانس في السنوات الأخيرة. والأهمية الاقتصادية المتوقعة مبيّنة في الملصود الأخير من الجدول معقلة في إجمالي الإنتاج الأمريكي (بالأطنان المترية) لجميع العمليات.

جدول ٣ - ب ١ : العمليات الجديدة المبينة على الحفز غير المتجانس

المفزون	الحفاز	المنتج	يستخدم لتصنيع	الإنتاج الأمريكي ١٩٨٢ (بـالأطنان المترية) ب
إيثان	فضة ، صلح كلوريد سيزيوم	أكسيد الايثان	البولى لسكرات ، المنسوجات والمشعلات	٢,٢٠٠,٠٠٠
بروبان	موليبدينات الزيموث	لكريلونيتريل	البلاستيك ، الألياف ، الراتنجات	٩٢٥,٠٠٠
امونيا ، هيدروجين				
إيثان	كروم - تيتانيوم	بولى إيثان على الكافية	منتجات مشكلة إلى قوالب	٢,٢٠٠,٠٠٠
بروبان	أكسيد المنسوروم	بولى بروبان	بلاستيك ، ألياف ، أفلام (رقائق)	١,٦٠٠,٠٠٠
والتيتانيوم				

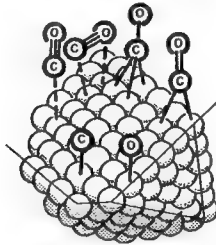
١ - إنتاج كافة العمليات ، بما فيها العمليات المستخدمة - تقرير اللجنة الأمريكية للتعريف.

ب - ١ طن مترى = ١,٠٠٠ كجم

ونستطيع الآن باستخدام تقنيات التوليفات الجديدة لعلم المطبوع - أن نبدأ في فهم كيفية عمل هذه الحفازات الصلبة. وحيث أن ذرات السطح لها قدرة غير مستخدمة على الترابط فإنها تقوم بتغيير كيمياء الجزيئات التي

تلتصق بهذا السطح. ومن ثم فعين يتقابل متفاعلات أ ، ب في نطاق مجال هذا التفاضل التثني الأبعاد، فإن الكيمياء الخاصة بهما تختلف كثيرا عما لو تقابلا في الطور السائل أو الغازي. ولكي نفهم هذه الكيمياء المختلفة ، فلا بد أن نعرف التراكيب الجزيئية لكل من أ ، ب بالطريقة التي يوجدان بها على سطح الحفز النشط . ولحسن الحظ فإننا نمتلك الآن أدوات معملية يستطيع أن "يرى" الكيميائيون من خلالها ماهية هذه التراكيب الجزيئية. ويمكن حينئذ تطبيق ما نعرفه عن التفاعلات في الأوساط المغلقة، ويبدأ الفصل في الافتتاح لنفهم الحفازات والتحكم فيها وتصميمها.

وهائنا أربعة أمثلة للحفز غير المتجانس حيث سيكون لشار هذا الفهم تأثير كبير على تقنيات جديدة نعيد مجتمعا.



كيف يرتبط أول أكسيد الكربون
بسطح الفلز ؟

تحضير المنخل الجزيئي والحفز

Molecular Sieve Synthesis and Catalysis

المناخل الجزيئية هي جوامد طبيعية أو مخلفة مكونة من الألومنيوم والسيليكون والأكسجين (الزيموسيليكات). ولهذه الجوامد خاصية مميزة، فهي تحتوي على ثوب دقيقة، أو قنات، تستطيع الجزيئات الغازية الدخول فيها إذا لم يكن حجمها كبيرا جدا. ويمكن لهذه الجزيئات بمجرد إيساكها في داخل مثل هذه القنات أن تقوم بتفاعلات كانت تتطلب درجات حرارة أعلى كثيرا لو حدثت في خارج القنات. وبالتالي فإن هذا المنخل يعمل كحفاز ، وبالإضافة إلى ذلك، فإن شكل وحجم الفراغ في ثوب المنخل يحددان معا أي الجزيئات التي يمكنها التفاعل، كما يحددان أيضا حجم النتج. ويعنى ذلك أن المنخل عبوة عن حفاز انتقائي، ولقد استخدمت هذه الحفازات بكفاءة ملحوظة لتكسير الزيت الخام إلى جزيئات أصغر لها قابلية أكثر للاشتعال كالتقطير الهدام، واستخدمت كذلك في تحويل الميتانول (من المصادر البيولوجية) إلى جزيئات.

الحفز الفلزى Metal Catalysis

من المعروف منذ زمن طويل ، أن الجسيمات الفلزية المتناهية الصغر لبعض العناصر تستطيع حفز التحويلات الهيدروكربونية للوقود، كما تحفز تخليق الأمونيا من النيتروجين لإنتاج السماد. وتقع هذه العناصر فى منتصف الجدول الدورى للعناصر، وهى تشمل الكوبالت، والنيكل، وعناصر أخرى تليها: الروديوم، والبلاديوم، والبلاتين. ولقد أشرنا من قبل إلى أن جسيمات الحفز قد تحتوى على بضعة آلاف فقط من الذرات. ونحن نحتاج أن نعرف لماذا تكون هذه الجسيمات الدقيقة فعالة للغاية، ولماذا تقوم هذه الفلزات بالذات بهذا العمل بينما هناك فلزات أخرى - أكثر منها وفرة - إلا أنها لا تملك نفس الأثر. ولسوء الحظ، فإن العديد من هذه الفلزات نشطة حفزياً نادرة الوجود، ومستودعات خضات هذه الفلزات - مثل الكوبالت والمنجيز والنيكل والروديوم والبلاتين والبلاديوم والروثينيوم - لا تقع فى داخل الولايات المتحدة الأمريكية. وحين نفهم لماذا تعمل هذه الفلزات بهذه الجودة، فإننا نكون فى طريقنا لإيجاد بدائل أخرى متلحة أكثر. ومن بين البدائل محل الاعتبار أكسيد الفلزات (بما فيها الصداً وأكسيد الحديد)، والكاريبيدات، والكبريتيدات، والنيتريدات.

حفازات التحويل Conversion Catalysts

لأبد أن نجد حفازات لتقوم بتحويل المواد الرخيصة والموجودة بوفرة إلى مركبات أكثر نفعا. ولذلك نود أن نحول النيتروجين إلى نيترات (للاستخدامات السماد)، وأن نحول الفحم إلى هيدروكربونات (للقود)، وأن نحول المركبات الحامضية للكربون مثل أول أكسيد الكربون، وثانى أكسيد الكربون، والميثان، والميثانول، إلى مركبات ثنائية للكربون مثل الإيثان، والإيثانول، وحمض الخليك، وإيثيلين الجليكول (كمخزون صناعى).

حفازات لتحسين جودة الهواء والماء

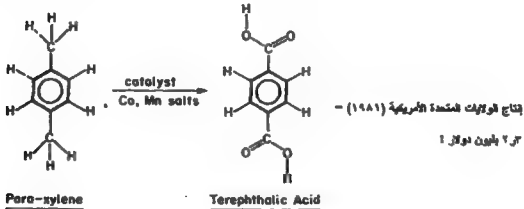
Catalysts to Improve the Quality of Air and Water

لدينا مشاكل تلوث بيئية عديدة لأبد من حلها، ويمكن حلها، بالطريقة نفسها التى ساعد بها المحول الحفزى على تنظيف غلات عام السيلة. ولذلك نود أن نحصل على حفازات تقوم بترقية أكاسيد الكبريت من مداخن المصانع، وتنقى المياه، وتمنع المطر الحمضى.

الحفز المتجانس Homogeneous Catalysis

تعمل الحفازات المتجانسة في الحالة الغازية أو السائلة في غياب سطح. ومن أهم هذه الحفازات تلك القابلة للذوبان في محلول سائل وللتسطة فيه. وغالبا ما تكون هذه الحفازات عبارة عن جزيئات مترابطة، تتحرى على غاز، وتعمل تراكيبها على ضبط درجة القاعدية بدقة، وتحقيق نتائج نهائية متفاد بعناية دقيقة. وتعتبر عملية الأكسدة الجزيئية للبارازيلين *para-xylene* إلى حمض التريفثاليك *terephthalic acid* هي أكثر عملية على المستوى الصناعي تستخدم الحفز المتجانس، فقد وصل الإنتاج الأمريكي إلى ٦ أر ٦ بليون رطل في عام ١٩٨١. وتستخدم هذه العملية أملاحا من الكوبالت والمنجنيز مذابة في حمض الخليك عند درجة ٢١٠°م كخطام حفاز. ويتبلر معظم المنتج مع إيثيلين الجليكول تساهميا لإنتاج ملابس البولي إستر، وخيربط الإطارات، وزجاجات الصودا، وحشدا من المنتجات الأخرى المفيدة.

وقد تم تدعيم الصناعات الكيميائية في الولايات المتحدة الأمريكية تكرارا بإخفال عمليات جديدة تعتمد على الحفز المتجانس. ويوضح جدول ٣ - ب - ٢ مت من هذه العمليات التي كرت أولقام إنتاجها في عام ١٩٨٢ بما يفوق بليون دولار لأمريكي.



لقد تطور أحد التروم الهامة في الحفز المتجانس من خلال البحوث في الكيمياء العضوية الفلزية. فعلى سبيل المثال، في التفاعل التالي في جدول ٣ - ب - ٢، يحفز ثنائي كربونيل ثنائي يوربد الرونيوم الإنتاج التجاري لحمض الخليك من الميثانول وأول أكسيد الكربون. وفي وجود هذا الحفاز فإن التفاعل يعطى حمض الخليك البنية، من ناحية تجارية، تزيد عن تسعة وتسعين في المائة عن بقية المنتجات الأخرى. ويتم إنتاج مايقرب من بليون رطل من حمض الخليك بهذه الطريقة، ويستخدم جزء كبير منها لتصنيع بعض المواد المتبلرة مثل ملاهات بولي استرات الفينيل وبولي فينيل الكحول.

جدول ٣ - ب - ٢ : صليكت جديدة تقوم على الحفز المتجانس

المغزون	الحفز (أ)	المنتج	يستخدم لتستخرج	تاريخ	تحتاج
				قيد	لمريكا
بروبان ، موكسد	محفلات المولينترم (VI)	أكسيد البروبان	البولي يوريثان (الاسفنجي)	١٩٦٩	٢٠٢,٠٠٠
			البولي إستر (بلاستيك)		
ميثانول ، أول أكسيد الكربون	$[Rh(CO)_2]_2^-$	حمض الخليك	خلايا الفينيل (طلاء)	١٩٧٠	٤٩٥,٠٠٠
			بولي فينيل الكحول		
بيوتادين ، HCN	$Ni(L_1)_4$	أسيرونيتريل	نايلون (البانف بلاستيك)	١٩٧١	٢٢٠,٠٠٠
α - أوليفينات	$RhH(CO)(L_2)_3$	الدهيدات	ملدنات - مشحبات	١٩٧٦	٣٠٠,٠٠٠ - ٢٥٠,٠٠٠
ثاين	$Ni(L_3)_2$	α - أوليفينات	detergents	١٩٧٧	١٥٠,٠٠٠ - ٢٠٠,٠٠٠
أول أكسيد الكربون - هيدروجين (من الفحم)	$[Rh(CO)_2]_2^-$	تهدريد الخليك	خلايا السيلولوز (رقائق)	١٩٨٢	[٢٢٥,٠٠٠ سم]

L =Ligand, L_1 =triaryl phosphite $L_2=PPh_3$, $L_3=OOCCH_2PPh_2$, $Ph=C_6H_5$

(ب) طن متري واحد = ١,٠٠٠ كجم

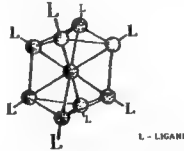
تنشيط الجزيئات الخاملة

Activation of Inert Molecules

تجذب العديد من المواد الوفيرة انتباهنا كمخزون تمويلى للتفاعلات، وتشمل هذه المواد النيتروجين، ولول أكسيد الكربون، وثانى أكسيد الكربون، والميثان. إلا أن هذه المواد هى جزيئات خاملة تسيباً، ولذلك فبقنا نحتاج إلى حفازات لنزىء من سرعة تفاعلها الكىمىة. وتعطينا المركبات العضوية الفلزية القابلة للذوبان أملاً كبيراً لتحقيق ذلك؛ فعلى سبيل المثال، تم تحضير مركبات قابلة للذوبان من النيتروجين الجزيئى، N_2 ، مع التنجستون والموليدنوم لتسمح ببقااج الأمونيا فى ظروف معتدلة. وبالإضافة إلى ذلك، فلقد تم شطر روابط الكربون والهيدروجين فى الهيدروكربونات غير النشطة عادة - مثل الميثان والإيثان - باستخدام مترالكبات الرويدوم العضوية، والرنيوم العضوية، والإيريديوم العضوية. ولقد أثارت الشروح الحديثة الموضحة بالأمتلة والتجارب لتكوين رابطة الكربون - كربون فى المراكز الفلزية المرتبطة فى الجزيئات العضوية الفلزية القابلة للذوبان، الأمل فى بناء جزيئات مترلكبة من جزيئات الكربون أحادية الذرة، مثل أول أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون. ولقد كان لتحضير مركبات لها روابط مضاعفة بين ذرات الكربون وذرات الفلز أهمية خاصة، إذ تحفز هذه المركبات التحول البينى (metathesis) للعديد من مركبات الإيثيلين لصنع مواد أولية مرغوبة للمبلمرات.

الكىمىاء الفلزية للعنقودية Metal Cluster Chemistry

لقد اقتصت قدرة الكىمىائين المتزيدة على تخليق جزيئات مبنية حول ذرات فلزية عديدة مترابطة معا أحد المجالات الخطيرة فى مجال الحفز. ويقع حجم هذه المركبات العنقودية المخلقة فيما بين الحفازات المتجانسة ذات الحجم الجزيئى وبين جسيمات الفلز الضخمة المستخدمة فى الحفازات غير المتجانسة، ومن المسثير أن

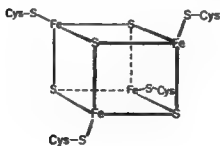


مركب ذهب عنقودى

العديد من الفلزات الأكثر نشاطاً كحفازات غير متجانسة (مثل الرويدوم، والبلاتين، والازميوم، والروثينيوم، واليريديوم) تكون أيضاً مركبات مثل هذه المركبات العنقودية. ويمكن - الآن - دراسة كىمىاء هذه العناصر بدلالة حجم العنقود. فهل تعتبر العناقيد الصغيرة حفازات أجود من المعدن الضخم؟ وهل تقوم بإضافة

تصينات لنشاط الحفز القوي - العضوي الذي يحتوى على ذرة أو ذرتين فقط من الفلز؟ سوف نستطيع - بطرقنا الجديدة في التحضير - الإجابة على هذه الأسئلة.

تتكون العديد من المركبات القلوية القلوية من ذرات عديدة من الفلز مرتبطة مع بعضها بعضا في 'كالب' الجزيء، ومرتبطة كيميائيا من الخارج بجزيئات أول أكسيد الكربون. وصيغة هذه الفلزات الكربونيلية هي $M_x(CO)_y$ ، ويمكن جعل x كبيرة جدا. والرقم القياسي العالمي عند كتابة هذه الصيغ هو مركب بلاتين به $x = 28$ ، $Pl(CO)_24$ ، وهو يقترب فعليا من حجم أصغر جسيمات الحفزات التي تم عملها من مادة متكتلة، ويطلق ذلك اللقوة بين الحفزات الجزيئية والحفزات الضخمة. وتكشف تقنيات درجة الحرارة المنخفضة جدا - في ذات الوقت - عن تركيب وكيمياء العقائد الصغيرة التي تحتوى فقط على ذرات الفلز (العقائد الحرة)، ولذلك أهمية خاصة، حيث يفترض أن الحفزات غير المتجانسة تتكون من ذرات الفلز فقط. ومماثلت تلك مركبات عقودية أخرى تسمى 'التكبيبات cubanes' وهي عبارة عن جزيئات مبنية حول وحدة مكونة من أربع ذرات قلوية، وأربع ذرات كبريت تقع في الأركان التماثلية لمكعب. ولقد صنعت مثل هذه التركيبات 'التكبيبية' للحديد، والنيكل، والتنجستون، والزنك، والكوبالت، والمنجنيز، والكروم. ولقد وجد أن مثل الحديد - الفروودوكسين ferredoxin - والجزء الفعال في بروتينات الحديد التي تحفز تفاعلات نقل الإلكترون في الأنظمة البيولوجية، وهذا مثال لمركب عقودي صغير يستخدم في الطبيعة كإزيم حيوي.

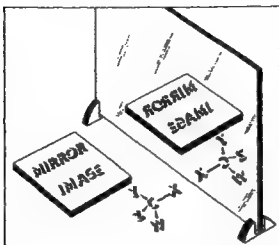


الإنزيم البيولوجي فيروودوكسين: تركيب حديد - كبريت تكبيبي

حفازات انتقائية المجسامة [التوزيع الفراغي] Stereoselective Catalysts

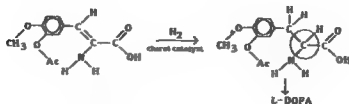
قد يكون للحديد من الجزيئات البيولوجية أحد تركيبين هندسيين، يمثل أحدهما صورة المرآة بالنسبة للآخر. وتسمى هذه التركيبات 'بالتماثل' (الكيرالية). وغالبا مايكون أحد هذين التركيبين فقط هو المفيد وظيفيا في المنظومة البيولوجية. وإذا كان لدينا جزيء مترابط له سبع من ذرات الكربون الكيرالية هذى، فإنه يتكون هناك 2^7 ، أى مائة وثمانية وعشرون مركبا، إذا أنتجت عملية تخليقية كل التركيبات الممكنة من التماثلات، وقد تكون مائة وسبعة وعشرون منها عديمة الفاعلية، بل والأسوأ أنه قد يكون لها تأثيرات غير مرغوبة. ومن

ثم، فمن الضروري أن نكتسب القدرة على تخليق التركيب المطلوب عند كل مركز كيرالي بالشكل الهندسي المرغوب. والحقل الذي يستطيع القيام بذلك يسمى حقل انتقائي مجسمية.



الحقول الكيرالية أسسية للوظائف البيولوجية

ويعطينا مركب "L" - دوبا L-dopa مثلاً، فهو تركيب صورة مرآة معينة لحمض أميني أحدث ثورة في علاج داء باركنسون [الشلال الرعاشي]، ولقد صنع هذا الجزيء باستخدام إضافة ذات انتقائية مجسمية للهيدروجين على رابطة مزدوجة من كربون - كربون. والحقل الذي يقوم بذلك هو مركب أوسلين الروديوم القابل للذوبان، والذي يعطي ناتجاً من التركيب الصحيح بنسبة ٩٦٪. كما يمكن أيضاً القيام بأكسدة انتقائية الشكل الجسم، فقد أدى الاكتشاف الحديث لحقل التيتانيوم الذي يضيف - بهندسة فراغية معينة - ذرة أكسجين عبر رابطة للكربون - كربون المزدوجة، إلى خفض ثمن الجاذب الجنسي المخلوق لفرشة الخجر gypsy moth بمقدار عشر مرات، وفرشات الخجرية منتشية بذلك! إلا أنه توجد هناك تطبيقات تجارية أيضاً.



يحتاج علاج الشلال الرعاشي إلى التركيب الكيرالي الملام

الحفز الضوئي والحفز الكهربى Photocatalysis and Electrocatalysis

لقد تم تحقيق تطورات هامة حديثا فى التحكم فى الكيمياء التى تحدث على حدود السطح الفاصل بين محاليل سائلة وأقطاب كهروكيميائية (الحفز الكهربى). كما يؤدى لمتصا ص الضوء بواسطة الأقطاب شبه الموصلة - فى بعض التطبيقات - إلى تنشيط كيمياء (الحفز الضوئى). ويعتمد هذا المجال المتطور بسرعة على معلوماتنا عن الحفز المتجانس، والحفز غير المتجانس، وملوك أشباه الموصلات.

الحفز الضوئى Photocatalysis

يمكن بناء خلية كهروكيميائية يكون أحد قطبيها، أو كلاهما، مصنوع من مواد شبه موصلة تمتص الضوء، ويمكن - فى مثل هذه الخلية - استخدام الضوء الممتص بواسطة القطب فى تنشيط الحفز الكيمياء الأكسدة والاختزال على السطح البينى للقطب والمطوّل. ويمكن إحداث نفس هذا النوع من الكيمياء فى المحاليل المحتوية على معقدات من دقائق [جسيمات صغيرة] من مواد شبه موصلة، ولكن - فى هذه الحالة - على السطح الفاصل بين المحلول والجزيمة، وكيمياء الأكسدة والاختزال هذه أهمية علمية كبيرة، كما أن لها - بدون شك - أهمية صلية أيضا. فقد تم، على سبيل المثال، تأكيد حدوث التفسير الضوئى لمواد الفلويات السامة - مثل السيانيد - على أسطح ثنائى أكسيد التيتانيوم. وأحد المفاهيم الأكثر شيوعا، هو أنه يمكن لمثل هذه الكيمياء للحفز الضوئى - المدفوعة بالطاقة الشمسية - أن تزدى إلى طريقة لإنتاج كميات هائلة من الهيدروجين والأكسجين من الماء. وهذا إحتمال مثير للإهتمام: أن نتحول من استخدام الوقود النطفى الأخذ فى التضاؤل، والمسبب للتلوث، إلى وقود متجدد - وهو الهيدروجين - الذى يحترق ليكون الماء، وهو المصنوع أصلا من الماء باستخدام الطاقة الشمسية.

الحفز الكهربى Electrocatalysis

تقدم لنا سطوح الأقطاب التى لها فاعلية حفزية - حتى بدون العمليات التى يبدؤها الضوء - فرصا جديدة للتخليقات الكيميائية. وقد أظهرت التطورات الحديثة أنه يمكن تفصيل أسطح الأقطاب الكهربائية كيميائيا لتنشيط تفاعلات معينة. فعلى سبيل المثال، استقل هذا المجال البحثى من إبداع تقنيات مستخدمة فى صناعة أشباه الموصلات مع تقنيات تخليق كيميائى مبتكرة لتحديل الأسطح - مثل ترسيب الأبخرة الكيميائية على سطح القطب الكهربى.

ولقد أظهرت تلك مجموعة من الحفازات الكهربية التي تم تطويرها للاستخدام في صنع الكلور في خلايا كلور- كلوى. وتأسست أحد الحالات الناجحة على طبقة رقيقة من ثنائي أكسيد الروثينيوم - الحفاز - المترسب على قلب كهربي فلزي مشترك. ولقد قام هذا الحفاز الكهربي بتحسين كفاءة الطلقة، وخفض كلفة صيلة الخلية، بدرجة هائلة في صناعة الكلور - كلوى، وهي صناعة تحقق مبيعات تقدر بـ ١١٠ بلايين الدولارات. والتوفير هنا مائل لأن هذه الصناعة الهامة تستهلك ما يصل إلى ٣٪ من إجمالي الطلقة الكهربية المنتجة في الولايات المتحدة الأمريكية.

الكيمياء على السطح البيني [الفصل] بين الصلب/والسائل

Chemistry at the Solid Liquid Interface

يجب أن يكون لدينا فهما أفضل كثيرا للكيمياء التي تحدث عند السطح البيني [الفصل] لشبه الموصل/ والسائل قبل تحقيق الاحتمالات التكنولوجية بالكامل لأي مما سبق ذكره. ويمكن استخدام أغلب الأجهزة الرقعة، التي تم ابتكارها حتى الآن لدراسات علوم الأسطح، فقط عند الأسطح البينية بين الجامد/ والفراغ، ونحن نحتاج إلى قدرة مماثلة عند حدود الجامد/ والسائل. وتوجد الآن أسباب للتفؤل، فلي سبيل المثال، حين يفرق الضوء بواسطة جزيء، فإنه يترك خلفه طاقة تؤثر حركته الاهتزازية. ومن ثم، فإن الضوء المنفرد يحتوي على 'توقيع' الجزيء، ويمكننا دلائل حول تركيبه. ولقد وجد أن هذا السلوك - تأثير رامان - يشهد مليون مرة حين يمتز (يمسك) الجزيء المفرق للضوء على سطح فاز الفضة. ويسمح هذا التضاعف لنا بأن نكتشف العدد الضئيل من الجزيئات الموجودة على السطح الفاصل بين الجامد/ والسائل. وتظهر بعض طرق التفرغ الأخرى - التي تعتمد على القوة العالية جدا لمصادر ضوء الليزر (مثل توليد الموجات المتولقة المعواة بالسطح) - إمكانية توقع اكتشافات أخرى مماثلة.

إن المكاسب المحتملة من هذه المجالات كثيرة، فنحن نود أن نطمح كيف نحفز تفاعلات نقل الإلكترونات المتعددة عند سطح القطب الكهربي. وهذه هي الكيمياء المطلوبة - على سبيل المثال - لإنتاج وفرد سائل مثل الميثانول من ثنائي أكسيد الكربون والماء بطرق ضوئية. وسوف تجد الأقطاب الكهربية المحفزة لانتقالات الإلكترونات المتعددة لإختزال الأكسجين في الخلايا الكهروكيميائية ترحيبا كبيرا في صناعة خلايا الوقود.

ومن المحتمل أيضا أن تحقق البحوث على أسطح الأقطاب الكهربية شبه الموصلية لفائدة لمجال الإلكترونيات. فلن تكنولوجيا النواثر المجمعمة القائمة على المواد الجديدة من زرنيخيد الجاليوم gallium arsenide تعتمد على التحكم في كيمياء أسطح هذه المواد. والأن، يدرك العلماء - المهتمون بالفعل بتصميم

التقنيات الإلكترونية الدقيقة المستخدمة في الكمبيوتر - أهمية الكيمياء المستخدمة. فالدوائر المزدحمة [المكتظة] على رقيقة الكترونية لابد وأن تحفر كيميائيا بإقتان شديد، وعلى مقياس مجهرى.

الحفز بالإنزيم الاصطناعى Artificial Enzyme Catalysis

لقد كان أحد النواتج المذهلة لمعرفةا الكيميائية المتسعة، هو تطور قدرتنا على التعامل مع النظم الجزيئية البالغة التعقيد، فنحن نستطيع الآن - باستخدام الأجهزة الحديثة مثل الرنين النووي المغناطيسى، وطيف الأشعة السينية، وطيف الكتلة - تخليق الجزيئات التى تقترب فى تعقيدها من الجزيئات البيولوجية، والتحكم فى تركيباتها. ويتضمن هذا التحكم القدرة على تثبيت الشكل الجزيئى، بل حتى التحكم فى الخواص الممارنة الضرورية جدا للوظيفة البيولوجية.

واحد التطبيقات المثيرة لهذه القدرات المتطورة، هو ربطها بمعارفنا المتزايدة عن الحفز من أجل تخليق إنزيمات اصطناعية. وهناك أسباب ملحة لتصنع ذلك ، فهذه الحفازات تكون العديد من التفاعلات البسيطة بطيئة للغاية تحت الظروف العادية. إن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى زيادة سرعة حدوث التفاعلات، ولكن مع المجازفة بحدوث نتائج محتملة عديدة غير مرغوبة، مثل تعجيل التفاعلات غير المطلوبة، وتدمير المنتجات الرقيقة، وإهدار الطاقة. ولسوء الحظ، لا توجد إنزيمات طبيعية لأغلب التفاعلات الكيميائية التى نهتم بها. فجدد أن عددا قليلا فقط من التفاعلات المستخدمة فى تصنيع المبيدات، والألياف الصناعية، والأدوية، والعديد من الكيمائيات الصناعية، يمكن تحفيزه بواسطة الإنزيمات الموجودة طبيعيا. وحتى حينما توجد إنزيمات طبيعية، فإن خواصها ليست مثالية للتصنيع الكيميائى نظرا لكونها بروتينات، وهى مواد حساسة يسهل تكسيرها وتدميرها. وفى الصناعات التى تستخدم الإنزيمات، يكرس جهد عظيم لتعديل الإنزيمات بحيث تصبح أكثر ثباتا.

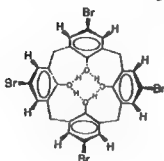
التركيبية السطحية المحكومة للجزيئات، والحفازات المصممة

Controlled Molecular Topography and Designed Catalysts

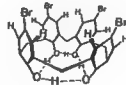
نحن لدينا فكرة طيبة عن كيفية عمل الإنزيمات، تقوم الطبيعة بتصميم سطح جزيئى ليتعرف على متفاعل بذاته، ويرتبط به. فيجذب هذا السطح المتفاعل الجزيئى الفريد والمطلوب من بين خليط ما، ويمسك به فى وضع معين يشجع على التفاعل. وحين يصل شريك التفاعل، فإنه يجد المسرح مهينا ليتم التفاعل المرغوب بالهندسة المطلوبة.

ولقد حقق علماء الكيمياء العضوية الذين يحاولون صنع إنزيمات اصطناعية تقدما ملحوظا. فعادة ما يكون للجزيئات الكبيرة سطح خارجي محدب (ذو شكل شبيه بالكرة) إلا إذا كان هناك تحكم خاص، ولذلك فإن الخطوة الأولى تجاه تصنيع أسطح ذات أشكال محددة هي معرفة كيفية تخليق جزيئات كبيرة تحتوى على أسطح مقعرة وفجوات. وتقدم لنا مركبات السيكلودكستريانات Cyclodextrins أمثلة لذلك؛ فهي مشكلة على هيئة كعكة مستديرة، ومركبات الإثير التاجية crown ethers التي تم تطويرها خلال الخمسة عشر عاما الماضية تضاريس سطحية مختلفة، فيتكون [مركب] ١٨ - كرلون - ٦، على سبيل المثال من إثنتى عشرة ذرة كربون وست ذرات لكسجين تقع على أبعاد متساوية في ترتيب دائري. ويشبه تركيب هذا الإثير في وجود أيونات البوتاسيوم "لتاج"، حيث توجد ست (٦) ذرات لكسجين تتجه نحو أيون بوتاسيوم وتربطه. وحيث أن أيونات الليثيوم والصوديوم صغيرة جدا، بينما تكون أيونات الروبيديوم كبيرة جدا، فإنه لا يمكن لأى منها أن تثبت في داخل الفجوة ذات الشكل التاجي، ولذلك فإن هذا الإثير يستخلص أيونات البوتاسيوم المتوسطة الحجم من الخليط. وتوجد الآن أمثلة أكثر تعقيدا، فالوحدات ثنائية التقليل المماثلة يمكن ربطها في فراغات أو تجاويف اسطوانية أو بيضاوية الشكل. ولقد أقمحت تجاويف في حلقات البنزين على هيئة لمطبق، أو أنوى، أو فتاجين، أو أصص. وأحد الأسماء الوصفية لهذه المركبات هو المترابطات المجوفة. **cavitands**

منظر علوى



منظر جفتى



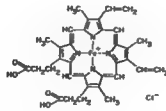
المترابطات المجوفة - أى الأشكال تريد؟

نحن نتحرك بوضوح نحو الخطوة التالية، وهي بناء موقع حفز مرتبط داخل هذه التجاويف التي تم تشكيلها. وغالبا ما يكون ذلك مركبا فكريا عضويا معروفا فيما سبق بأن له نشاط حفزى في المحلول. وسوف يتم تصميم النجاحات البدئية - فى الأغلب - على غرار الإنزيمات الطبيعية، إلا أنه لا يوجد شك فى أن الحفازات الاصطناعية شبيهة الإنزيم سوف تتجاوز - إن عاجلا أو آجلا - ما نجده فى الطبيعة.

إنزيمات المحاكاة الحيوية Biomimetic Enzymes

أحد الطرق المختصرة الحفز المحسن هو تصنيع الإنزيمات الاصطناعية لتحل محل الإنزيمات الطبيعية بشكل قريب، ويطلق على ذلك أحياناً كيمياء المحاكاة الحيوية، ولقد تم على سبيل المثال تحضير محركات حيوية - لو محركات - للإنزيمات التي تقوم بتخليق الأحماض الأمينية بيولوجياً. ولقد أظهرت الإنزيمات الاصطناعية التي تشبه في تركيبها هذه الإنزيمات الطبيعية، مثل فيتامين B6، تقنية جيدة للتخليق بل حتى تضاعف سرعة المراءة الصحيحة له. ولقد تم تحضير المحركات للعديد من الإنزيمات الشائعة المرتبطة بهضم البروتينات، وكذلك تخليق المواد التي تحفز كسر حمض الخلية النووية RNA - على أساس المجموعات الوظيفية الحفازة الموجودة في إنزيم الريبونوكلياز ribonuclease. كما تم أيضاً تخليق محركات تشبه نوع الإنزيمات المسماة سيتوكرومات P-450 التي تحفز العديد من عمليات الأكسدة الحيوية، وكذلك تخليق محركات أخرى تشبه الهيموجلوبين لحمل الأكسجين.

والولايات المتحدة الأمريكية سابقة في هذا المجال، كما استهدف اليابانيون كيمياء المحاكاة البيولوجية بالتحديد كمجال له فرصة مواتية للنجاح. وتهدف مثل هذه الدراسة إلى التوصل إلى أسلوب منطقي لتصميم الحفازات، وهو مجال موات للتطور.



الهيم: الجزء الفعال في الهيموجلوبين

الخلاصة

لقد بنى جانب كبير من اقتصادنا [في الولايات المتحدة الأمريكية] على الصناعات الكيماوية، وسوف يعتمد نجاح هذه الصناعة الهامة في المدى البعيد على قدرتنا في تنمية عمليات جديدة تضاعف من كفاءة الطبقة، وتخفض التكلفة، وتنتج بمنتجات حديثة لأسواق جديدة، تقوم بكل ذلك بينما تعزز حمايتنا للبيئة. وسوف تعدنا البحوث الأساسية الجارية اليوم في جميع مجالات الحفز بمصدر أمل هذه الاختراعات الخلاقة. وسوف نتج أيضاً علماء شبان يعملون في صدارة المعارف بأحدث ماتم للتوصل إليه من المهارات الآلية التي نحتاجها لتعرف على الفرص الخصبة ونستغلها.

Chemical & Engineering News

- "Stereospecific Routes to Silyl Enol Ethers" by S. Stinson (C.& E.N. staff), vol. 63, p. 22, July 15, 1985.
- "New Dow Acrylate Ester Processes Derive From C₁ Efforts" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 25-26, Feb. 4, 1985.
- "Rice University Chemists Study Reactivity on Metal Clusters" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 51-52, Jan. 21, 1985.
- "Catalysts Selectively Activate C-H, C-C Bonds" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 53-54, Jan. 14, 1985.
- "Organic Electrosynthesis" by R. Jansson, vol. 62, pp. 43-58, Nov. 19, 1984.
- "Flame Synthesis of Fine Particles" by G.D. Ulrich, vol. 62, pp. 22-30, Aug. 6, 1984.
- "Low-Severity Route to Acrylic Acid Developed" (C.& E.N. staff), vol. 62, p. 32, Apr. 30, 1984.
- "Dow Continues Fischer-Tropsch Development" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 24-25, Mar. 5, 1984.

- "Chemists Detail Catalysis Work with C₁ Systems" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 21-22, Feb. 27, 1984.
- "Surface Modification Gives Selectivity to Poisoned Catalysts" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 24-25, Sept. 5, 1983.
- "Aluminophosphates Broaden Shape Selective Catalyst Types" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 36-37, June 20, 1983.
- "Shape Selectivity Key to Designed Catalysts" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 60, pp. 9-15, Dec. 13, 1982.
- "Metal Clusters: Bridges Between Molecular and Solid State Chemistry" by E.L. Muetterties, vol. 60, pp. 28-39, Aug. 30, 1982.

Science

- "Enhanced Ethylene and Ethane Production With Free-Radical Cracking Catalysts" by J.H. Kolts and G.A. Deiger, vol. 232, pp. 744-746, May, 9, 1986.
- "The Zeolite Cage Structure" by J.M. Newsom, vol. 231, pp. 1093-1099, Mar. 7, 1986.

قلب يمدّه الليثيوم بالطاقة

A Lithium - Powered Heart

الميقاع [ضابطة النبض] هو أحد معجزات العلم الحديثة التي تنظم ضربات القلب، والتي يعتبرها الكثير منا أحد المسمّلات، ولكن الشخص الذي يمتلك واحدا منها لا يعتبرها كذلك. وتعمل هذه المنظّمتان [لضربات القلب] بقوى بطارية كهربية، والمتطلبات المتوقعة من هذه البطاريات الصغيرة جدا - التي تنتج الطاقة - هائلة، فلوها أن تبدأ تشغيل الأجهزة الإنسانية كل صباح بدون إخفاق، بينما تعمل الأعضاء الإنسانية، وكذلك الراديو الإنصاعى طوال الوقت. ومثال الكثير، والكثير من الناس يضيئون سنوات مليئة بالصحة إلى أعمالهم وهم يراهنون بقّة على التفاعلات الكيميائية التي تحدث في تلك البطاريات، لتخلق - يوما بعد يوم - التيار الكهربى الذى يضبط ضربات قلوبهم.

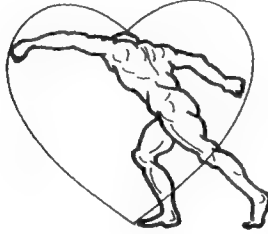
وحيث أن هذه البطاريات لا بد وأن تزرع في جسم ندى، فإن لها متطلبات خاصة. فلا بد أن تكون مدّرة، لتسمح بالتسرب، ولها عمر طويل، وأن يكون وزنها أقل ما يمكن، كما يجب أن تكون - بالطبع - غير سامة. وكان عمر للبطاريات البدئية التي استخدمت في الميقاعات سنتين فقط، ومن ثم كانت العمليات الدورية المطلوبة للتغيير تعنى خطرا إضافيا، وإجهادا للمريض.

ولقد بدأ الكيميائيون في معالجة هذه المشكلة، وكشفت جهود البحوث في الكيمياء الكهربية النقلاب عن فلز الليثيوم؛ أحد المكونات الواعدة بتوفير عمر أطول للبطاريات. ول سوء الحظ، فإن الليثيوم شديد لفاعلية، فهو يحترق في الهواء، ويتفاعل مع الماء لينتج غاز الهيدروجين القابل للإشتعال. وإذا كان لا بد من استخدام الليثيوم، فإنه يصبح من الضروري اكتشاف نظم تحال كهربي (إلكترونية) جديدة، لامتلية.

الإلكترونيات هي مواد تنوب في الماء لتكون محاليل موصلة للكهرباء، وعندما تنوب فهي تنتج الأيونات: أى الجسيمات الحاملة لشحنة كهربية. وتحمل حركة هذه الشحنات لتيار كهربي حين تطلق كيمياء البطارية طاقتها المخزونة. وتعتمد البطاريات التقليدية التي تستمد الطاقة الكيميائية من الزنك والكسيد الزنبق على المحاليل المائية الموصلة، وعليه فقد تحددت المشكلة التي يتعين على الكيميائيين حلها: تصميم بطارية تعمل بدون ماء.

ولقد أدت البحوث المكثفة حول استخدام المذيبات والمواد الجديدة، في البطاريات عالية الطاقة، طويلة العمر في النهاية إلى اكتشاف نظم تحليل كهربي (الكتروليتية) صلبة يمكن استخدامها مع فلز الليثيوم. والالكتروليت الموصل الصلب هو اليود، ومن هنا ولدت بطارية الليثيوم - اليود لتطبيقات الطلح الحيوى. وتستخدم هذه البطاريات الثورية حاليا، ولها فترة حياة مذهشة، تبلغ عشر سنوات!! فالقوائد بالنسبة لهؤلاء الذين لابد أن يعتمدوا على مضابطات النبض لا تحصى.

وبطارية الليثيوم - اليود ليست نهاية المطاف. فهي تعتبر تطورا هائلا بالنسبة لسابقتها، ولها فائدة عظيمة في مضابطات النبض، إلا أن لها ملقة أقل مما يعد ملائما بالنسبة للاستخدامات الأخرى. وتلوح في الأفق الحاجة إلى بطاريات جديدة لها قوة أعلى لاستخدامها في الأعضاء الأخرى القابلة للزراعة؛ مثل للكلى الاصطناعية، والقلب الاصطناعى. إلا أن استمرار أبحاث الكيمياء الكهربية سوف تقدم - بلا شك - الحل، لقد نجحت في الماضى، وسوف تنجح في المستقبل.

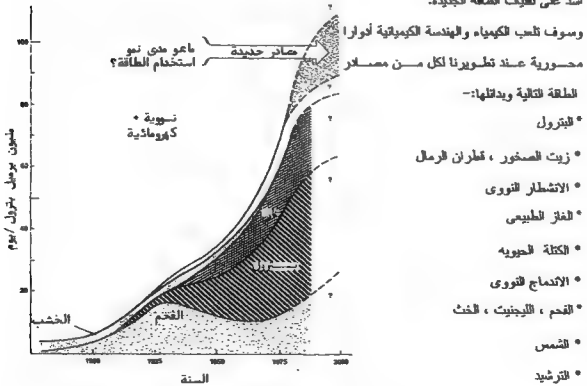


٣ ج : مزيد من الطاقة

More Energy

يرتبط تطور الولايات المتحدة الأمريكية الاقتصادي بزيادة مستخدمة من طاقة. ولمدة ستة عقود، استمدت الثورة الصناعية وقودها من الفحم بالدرجة الأولى، ثم لحق استخدام الطاقة البترولية بالفحم في عام ١٩٤٨. وفي خلال القرن العشرين تضاعف تعداد السكان ثلاث مرات بينما صاحبه في نفس الوقت تضاعف استخدام الطاقة بكل صورها عشر مرات. ونحن ننظر إلى الأمام، فإنه لا يوجد شك في أن ثروة الأمة، ومستوى معيشتها، سوف يرتبطان ارتباطاً وثيقاً باستمرار توفر الطاقة بكميات كبيرة.

ويعتمد نحو إثنتان وتسعون في المائة من استهلاك الولايات المتحدة الأمريكية للطاقة حالياً على الوقود الكيميائي. ونظراً لقلق المجتمع من الانشطار النووي كمصدر للطاقة، فإن هذا الاعتماد على تقنيات الكيمياء سوف يستمر في القرن العشرين. وفي الوقت نفسه، تؤكد كل التقديرات للاستخدام المستقبلي للطاقة الحاجة إلى ترشيد جميع مصادر الطاقة المتاحة لدينا وتطويرها. إن الحاجة لترشيد الطاقة ملحة لسببين - أولهما أن موارد البترول محدودة في كوكبنا وسوف تنضب في النهاية، ثانيهما أن رغبتنا في حماية البيئة سوف تنتج عنها قيود أشد على تقنيات الطاقة الجديدة.



استخدام الولايات المتحدة الأمريكية للطاقة : هناك إحتياج لمصادر جديدة

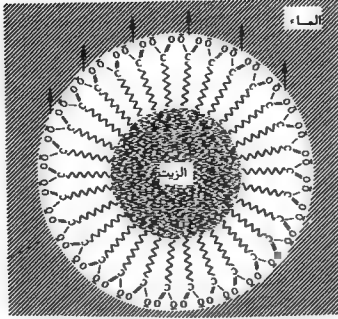
البترول Petroleum

تزايد استخدام البترول بشدة في العالم ، فقد استخرج من باطن الأرض، ما بين عامي ١٩٦٨ و ١٩٧٨ ، بترولا يعادل ما استخرج في المائة سنة وعشر السابقة على ذلك. وهناك عمليات كيميائية معقدة يلزم إجراؤها لتحويل الخام الطبيعي المنتج إلى أشكال كيميائية تلائم متطلبات المحركات الحديثة، عالية الضغط. وتندرج فرص البحوث التي تشكل تحدياً للكيميائيين، والمهندسين الكيميائيين، في مجالات هامة مثل الاستخلاص (الحصول على مزيد من النفط من الرسوبيات المعروفة) والتكرير (تحويل النفط الخام إلى التكوين الكيميائي الأكثر فائدة) والاحتراق (الحصول على أقصى طاقة من الوقود المكرر)

الاستخلاص Recovery

يشير الاستخلاص إلى كمية النفط التي يمكن استخراجها فعلا من رسوبيات النفط المعروفة ، ولقد تم اكتشاف ما يقرب من أربعة بلايين برميل من النفط في أنحاء العالم، ويوجد نحو ١٢٪ (اثنا عشر بالمائة) منها في الولايات المتحدة الأمريكية. إلا أن أغلب هذا النفط لا يمكن استخلاصه بطرق الاستخلاص المعروفة حاليا. والاستخلاص في المرحلة الأولى - الذي يعتمد على الضغط الطبيعي - يستطيع عادة استخلاص ما لا يزيد عن ١٠ - ٣٠٪ (عشرة إلى ثلاثين بالمائة) من النفط من مستودعاته الطبيعية، وهي عبارة عن تركيب معقد من الصخور المسامية. أما الاستخلاص في المرحلة الثانية - الذي يتم فيه حقن الماء، أو الغاز، أو البخار لدفع المزيد من النفط من الرسوبيات - فيمكن أن يرفع كفاءة الاستخلاص. ولكن مع ذلك، فإن ٣٥٪ خمسة وثلاثين في المائة فقط من رسوبيات النفط المعروفة بالولايات المتحدة الأمريكية يمكن تصنيفها كمصادر نفط يمكن استخلاصها. ولقد تم استخلاص أكثر من ٨٠٪ (ثمانين في المائة) بالفعل من ذلك الجزء الممكن استخلاصه، وتم استهلاكه.

أما الاستخلاص في المرحلة الثالثة فإنه يسمى وراء باقي هذا المورد الثمين، فينطلب كيمياء وطرقا جديدة. وهناك طريقتان من بين هذه الطرق تستخدم إحداهما منظفات (تسمى سطحيات (surfactants))، وتستخدم الأخرى محاليل المتبلورات لفصل قطرات النفط الصغيرة عن الماء المحيط بها. وإذا أمكن تحقيق المرحلة الثالثة للاستخلاص، سوف يكون لها أهمية اقتصادية هائلة، وسوف تسمح لنا ببذل الثلاثمئة وخمسين بليون برميل من نفط الولايات المتحدة الأمريكية المتبقية التي اكتشفت من قبل، إلا أنها بعيدة حاليا عن المنال الاقتصادي.



مفصلات الغروائل حول نقاط انقطة تصلها إلى السطح

التكرير Refining

يكون النفط الخام - حين يضغط من بئر البترول - عبارة عن محلول سائل يحتوى فى أغلبه على هيدروكربونات. والجزء الأكبر منه مكون من مركبات تحتوى فقط على روابط أحادية؛ تسمى ألكينات $alkanes$. وأغلب الألكينات لها سلاسل كربون طويلة، إلا أن بعضها متشعب وبعضها حلقي. وتوجد نسبة أقل من الهيدروكربونات بها رابطة مزدوجة؛ تسمى ألكينات $alkenes$. كما توجد كذلك بعض الجزيئات التى تحتوى على حلقات بنزين؛ تسمى الأروماتيك $Aromatics$ وتتراوح الأوزن الجزيئية بين تلك الخاصة بالفراغات الطبيعية (الميثان CH_4 ، والإيثان C_2H_6 ، والبروبان C_3H_8 ، والبيوتان C_4H_{10} ، ٥٨)، صعودا حتى نصل إلى تلك الخاصة بالشموع (الشمع النموذجى له صيغة $C_{25}H_{52}$ ، ووزن جزيئى ٤٢٢).

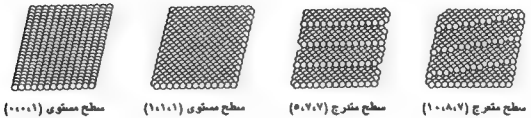
والهدف الأول من عملية التكرير هو استخلاص تلك الهيدروكربونات التطهيرية، التى تحترق جيدا، والملائمة للاستخدام فى محرك السيارة من هذا السائل المعقد. ويعتبر الأوكتان C_8H_{18} ملائما، ولذلك فحين "تعاير" [تقوم] الجزيئات على أساس "رقم الأوكتان" (مكافئ الأوكتان). أما بالنسبة للاشتعالية، فتحترق الألكينات المتشعبة والحلقية بسهولة، وتعتبر الألكينات والأروماتيك جيدة فى هذا الصدد. بينما تفضى الألكينات الممتدة (الألكينات الاعتيادية) إلى الانفجار فى اسطوفاة السيارة بدلا من احتراقها (مسيبه "قرصة"

المسيرة (تصنيف السيرة)). ومن ثم فإن الهدف الثاني من عملية التكرير هو تحويل الجزيئات غير الملائمة إلى نسب مدى الوزن الجزيئي، ونسب قليلة للاستعمالية. وهنا تصبح الكيمياء متطورة.

تبدأ عملية تكرير خام النفط بالتقطير، حيث يتم فصل المكونات البترولية عن بعضها بعضاً طبقاً لدرجة الغليان الخاصة بكل منها. ويمكن حينئذ إزالة الكبريت لتحسين جودة المنتج، ويجب بعد ذلك تكسير الجزيئات الكبيرة إلى جزيئات أصغر، ذات درجة غليان أقل وذلك عن طريق التكسير الحفزي **Catalytic Cracking**، ويمكن بعد ذلك استخدام تقويم حفزي **Catalytic Reforming** لتغيير التركيب الجزيئية إلى أشكال تحترق بدرجة أفضل (ذات رقم ككتان مرتفع)؛ فالتحفيز هو المتاح.

الكيمياء على سطح حفزي

Chemistry on a Catalytic Surface

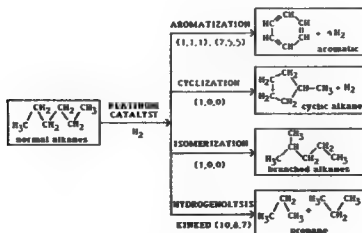


الكيمياء على سطح البلاتين تعتمد على السطح المعرض.

إن أفضل الحفازات البترولية هي عناصر غالية الثمن، ونادرة الوجود - مثل البلاتين والبلاديوم والروديوم والإيريديوم - وهي تعمل كحفازات في الحالة الغازية. ويمكن للبلورات الغازية أن تظهر أسطحاً متنوعة، ويعتمد ذلك على زاوية السطح بالنسبة لمحور البلورة الطبيعي. وتميل الأسطح الأكثر ثباتاً إلى الإستواء والفراس المتقارب، بحيث تحاط كل ذرة على السطح بعدد كبير من أقرب الذرات المجاورة لها، وهذه هي الأسطح التي نراها في طاولات مرموص عليها برتقال يعنانية في المتاجر. وإذا نظرنا بعناية إلى تلك الطاولات، فإننا نستطيع أن نرى طرقات متنوعة لرص البرتقال. قد تكون هناك درجات بارزة في السطح مكونة أفاريز يبلغ اتساعها عدة برتقالات بحيث يعتمد اتساع السطح على ميل القفص. كذلك الأمر بالنسبة لسطح الفلز؛ فحين تكون هناك أفاريز بارزة على سطح الفلز، فإن الذرات الموجودة على حدود الإفريز تكون هي الأكثر تعرضاً، ومن ثم فهي أكثر فاعلية مقارنة بذرات السطح المغمورة في داخل الأفريز المستوية.

وعلاوة على ذلك، فقد توجد تجمعات أو التواءات في هذه الدرجات، أو قد يكون السطح "خشنا" لوجود قفحات ذات حجم ذرى بين أسطح الذرات، وسوف تظهر ذرات هذه المناطق - هي الأخرى - فاعلية خلسة نظرا لعدم إتباع مقدرتها على الترابط. وقد تكون هذه المواقع الخلسة حاسمة في تحديد النشاط الحفزي لسطح الفلز. ولحسن الحظ فإنه يمكن الآن تحديد مثل هذه المناطق عديمة الانتظام في السطح، والهامة كيميائيا، بواسطة التشتت الإلكتروني منخفض الطاقة (LEED) (انظر الفصل الخامس - ج).

يظهر تكرير البترول مدى أهمية تركيب هذه الأسطح في الحفز. فالبلاكتين هو لحد أفضل الحفازات لإعادة تركيب الألكانات الهيدروكربونية في أشكال لها خواص اشتعالية أجود (مثل رقم الأوكتان، وللتطهيرية). ولقد أصبح ممكنا الآن تحديد أى من أسطح الحفازات هي التي تغطي نفسها ما يمكن من المنتجات المطلوبة. وبالتالي، فإنه يمكن - باستخدام بلاكتين حفر في وجود الهيدروجين - تحويل n - هكسان n -hexane، وهو لكان ذو سلسلة ممتدة للتركيب وله رقم لكتان منخفض، إلى أشكال ذات رقم لكتان أعلى؛ مثل البنزين والألكانات المتشعبة أو الحلقية. ونحن نعلم الآن أن تكوين البنزين يكون محبذا على سطح (101) مستو، أو على أسطح بها أفاريز بارزة ذات اتجاه (101) مثل (505) V . وعلى النقيض، فإن تكون الألكانات المتشعبة أو الحلقية يكون محبذا على سطح (001) مستو، أو على أسطح متعرجة بها أفاريز (001) بارزة. وتعمل الأسطح المتعددة - مثل (7810) V - إلى إنتاج نواتج مرغوبة بدرجة أقل؛ مثل البروبان والإيثان. وبمعرفةنا لذلك، فإننا نستطيع البحث عن مادة كاتشة تقوم بالارتباط بصفة دقيقة بهذه الأسطح المتوتية، وسددها (تسميها) للتخلص من منتجاتها المرغوبة بدرجة أقل.



الأسطح المختلفة لتفضل منتجات مختلفة

تلك تستفيد من هذا القهم للحفز في كل مرة تملأ فيها خزان سياراتك بالجازولين الأنسب لها. ويسرد جدول (٣ - ج - ١) أربع صلاحيات حفزية هامة تم تقديمها حديثا خلال فترة حث فيها اهتمامنا بالبيئة المباحثين على تطوير جازولين مرتفع الأكتان خال من الرصاص، وكذلك تقليل المنتجات الجانبية الخطرة. بل تقايد الحاجة اليوم إلى اكتشافات جديدة بينما تنجه إلى مصادر بترولية أقل جودة (تسمى المخزون) بها محتوى كبريتي أعلى، ولها أوزان جزئية أكبر (بترول الاسكا)، وتحتوى على شوائب تتداخل مع الحفازات (مثل النقاديوم والنيكل في البترول في موانئ شوليه كالفورنيا).

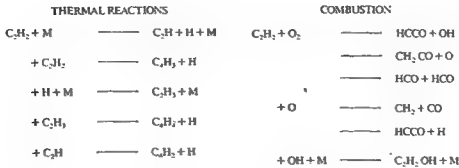
جدول ٣ - ج - ١ التحفيز غير المتجانس في صناعة البترول

المخزون	الحفز	النتائج	الاستخدام
زيوت C24-C18	الزبوايت مصافي جزئية (صليكات المومينية)	C7-C9 الكافيت والكيتات	"التكسير" إلى وقود ذي أكتان مرتفع
C7-C9 هيدروكربونات غير متشعبة	بلاكتين - رينيوم / بلاكتين - إيرينيوم	حلقيات ، وهيدرو- كربونات أخرى	"تحويل" إلى وقود ذي أكتان عالى
NO ₂ , NO, CO	بلاكتين بلاديوم رونيوم	N ₂ , CO ₂	تنظيف عادم السيارات
CH ₃ OH	زبوايت مصفاة جزئية (صليكات المومينية)	C7-C9 هيدروكربونات متشعبة - حلقيات	إنتاج الجازولين

ومن المتوقع أن تختلف تقنيات التكرير المستقبلية بشكل كبير عن تلك المستخدمة الآن. وتُمر تقنيات تنقية البترول حالياً بفترة تطور، حيث يتم مواصلة معامل التكرير لمخزون له جودة أقل. وقد تعتمد التطورات المستقبلية لإجراء العمليات المستهلكة للطاقة على اشتعالية المكونات المنخفضة من الهيدروجين وقيم الكوك من هذا المخزون منخفض الجودة. وقد تستخدم بعض الأجزاء المرغوبة بالدرجة الأقل من هذا المخزون وتُوردا لعمليات تكرير أخرى، أو لإنتاج تفاعلات أخرى مفيدة مثل الهيدروجين.

الاشتعال Combustion

تتفق الولايات المتحدة الأمريكية سنوياً نحو ثلاثين بليون دولار (١٠٪ من ميزانيتها العامة) على مواد يتم حرقها كوقود. ولعله يبدو مضحكاً أنه مازال هناك الكثير لتتعلمه عن كيمياء الاشتعال بالرغم من أنها واحدة من أقدم التقنيات التي عرفها الجنس البشري، حيث يرجع تاريخها إلى اكتشاف النار. وتنشأ الحاجة إلى مزيد من المعرفة عن كيمياء الاشتعال من اعتمادنا المتزايد دائماً على الاحتراق، وكذلك من التغيرات الحادثة في تكوين وتودنا، والأهم من ذلك، من إدراكنا المفاجيء لتأثيرات الاشتعال في البيئة وقلقنا منها. ولقد تعرف المجتمع، في الأعوام الثلاثين الأخيرة، على الآثار الجانبية غير المرغوبة الناجمة عن الحرق غير المدروس لوقود الحفريات، وبدأ بجلابها. وتشمل هذه الآثار الجانبية للذخاب [الذخان الضبابي] المكون من أكاسيد النيتروجين، والمطر الحمضي الناتج من شوائب الكبريت، والداي أكسيدات الناجمة عن الاحتراق غير الكامل للمركبات المذكورة، بالإضافة إلى مشكلة عويصة لدرجة يصعب التعامل معها، ألا وهي الأثر طويل المدى على المناخ الكوني لتأني أكسيد الكربون المتراكم.



بعض تفاعلات الاستيخين الهامة في احتراق الجزيئات

وتعتبر عملية الاحتراق نظام مترولوج بالحكم يشمل تدفق السوائل، وعمليات الانتشار، وانتقال الطاقة، والكيمياء الكينيتيكية [الحركية]، ويظهر هذا التقيد في لهب الأكس استيلين المضىء، بل وفي لهب مشعل بنزن. ولقد أمكن في الأعوام القليلة الأخيرة فقط - بعد ستين عاما من الدراسة المكثفة - وصف هذا الלהب المكون من الميثان - الهواء بشكل جيد بتفاصيل كيميائية وفيزيائية.

ولحسن الحظ فإن مجال كيمياء الحركة يقدم لنا حاليا أملا كبيرا، ويرجع هذا الفضول إلى وجود مجموعة كبيرة من تقنيات الأجهزة الجيدة الرقابة التي تسمح لنا بفهم السلوكيات الكيميائية الأساسية أثناء حدوثها (انظر الفصل الرابع - أ). وسوف يقوم المهندسون الكيميائيون بمتابعة هذه التطورات - عند تحققها - بسرعة مما يعنى تحرفا أكثر كفاءة وتلوثا بيئيا أقل. وكى نوضح أهمية هذه التطورات، فإن زيادة مقدارها خمسة في المائة فقط في الكفاءة التي تحرق بها الفحم، والبترول، والغاز سوف تعادل خمسة عشر بلون دولار سنويا لاقتصاد الولايات المتحدة الأمريكية، مضافا إليها قيمة يتعدى حسابها إذا كلل ذلك أيضا من المشاكل المترتبة للذخاب والمطر الحمضى.

الغاز الطبيعي Natural Gas

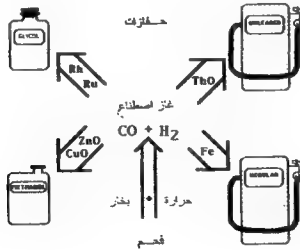
الغاز الطبيعي هو مزيج من الهيدروكربونات ذات الوزن الجزيئى المنخفض، وأغلبها من الميثان CH_4 . ويحتوى الغاز الطبيعي النموذجى عادة - فى أمريكا الشمالية - على ما بين ستين إلى ثمانين فى المائة من الميثان (والباقي عبارة عن إيثان C_2H_6 ، وبروبان C_3H_8 ، وبيوتان C_4H_{10} بنسب متفاوتة). كما يحتوى الغاز على بعض شوائب تحتوى على الكبريت والنيتروجين، إلا أنه يمكن إزالتها لتعطى ونودا نظيف الاحتراق، ومخزونا كيميائيا عظيم الفائدة. ويمكن تحويل الإيثان والبروبان خفزيا إلى إيثيلين C_2H_4 ، وبروبيلين C_3H_6 ، واستيلين C_2H_2 ، وكلها مواد خام قيمة لمنتجات يحتاجها مجتمعنا.

ويعتبر الغاز الطبيعي موردا هاما، حيث يمكن نقله بسهولة فى خطوط أنابيب، كما أن له استخدامات عديدة. ولقد تضاعفت تقريبا مساهمته فى استخدامات طاقة الولايات المتحدة الأمريكية منذ عام ١٩٦٠. ويعادل احتياطى الغاز الطبيعي فى الولايات المتحدة الأمريكية احتياطىها من البترول تقريبا، بل يكاد يكون أكبر. إلا أنه - مثله مثل البترول - يوجد قدر محدود من الغاز الطبيعي على مستوى العالم وفى أمريكا، وسوف يبلغ إنتاجه الذروة بدون شك بعدد لو عشرين من الآن.

الفحم Coal

الفحم هو أكثر مصادر الطاقة الناجمة من عقود الحفريات وفرة، وتشير التقديرات إلى أن الإمدادات التي يمكن استخلاصها عالميا من الفحم تزيد ما بين عشرين إلى أربعين مرة عن البترول الخام. بل أن التناقض أكثر حدة في الولايات المتحدة الأمريكية، حيث تشير التقديرات إلى توفر الفحم بما يفوق البترول الخام فيما بين خمسين إلى مائة مرة . ولا يوجد شك في أن الاعتماد على الفحم يجب أن يزيد خلال العقدين أو العقود الثلاثة القادمة حين تستنفذ احتياطيات البترول. ولحسن الحظ، فإن وعينا بذلك يعطينا الوقت لإجراء البحوث الأساسية المطلوبة لاستخدام هذا المصدر الغني بكفاءة ونظافة.

وتجدر الإشارة - أيضا - إلى أن البترول ليس وقودا فقط، بل هو يمننا أيضا بكثير من الكيماويات الهامة النقية، والثروة الكيماوية المخزونة. وفي الحقيقة، فإن البعض يتبنى الرأي بأن البترول مصدر للكيماويات أخرى ويجب تصنيفه بأنه قيم جدا لدرجة تستوجب عدم حرقه*. وإذا أمكن تحويل الفحم اقتصاديا على نطاق واسع إلى وقود قابل للاشتعال، فإننا نكتسب البديل ويمكننا حينئذ توفير البترول للاستخدامات الأكثر أهمية. ونستطيع للتكهن مقدما - بأنه مع التطورات الخلاقة في الكيمياء - سوف يمكن للفحم ذاته أن يمننا بتنوعاته الخاصة من الثروة الكيماوية القيمة، متضمنا بعض الأنواع التي نحصل عليها الآن من البترول.



الفحم: وفرة كيميائية

الفحم هو صخرة كربونية تحتوي على أكسجين، وكبريت، ونيتروجين مترابطين كيميائيا، بالإضافة إلى كميات متباينة من المعادن والرطوبة. وهو يحتوي - كوقود - على قدر منخفض بشكل غير مرغوب فيه من الهيدروجين بالنسبة إلى الكربون (نسبته من H/C قريبة من الواحد، وهي تعادل تقريبا نصف تلك الموجودة

في الجازولين) مما يجعله يحترق بكفاءة أقل. وحتى يكون للفحم استخدام أكثر تطوراً من مجرد الاحتراق البسيط، فإن وزنه الجزيئي يجب أن يخفض، ولابد من إزالة الكبريت والفيتروجين والمعادن منه، كما يجب زيادة محتواه الهيدروجيني. ويمكن الوصول إلى هذه الأهداف إما من خلال عمليات تحويل الفحم إلى منتجات سهلة يمكن تكريرها بعدئذ (التحويل المائي hydroliquefaction)، أو بتحويل الفحم إلى شكل غازي يسمى "غاز الاصطناع Syn gas" (اختصاراً لغاز تخليق "synthesis gas")، وهو خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين.

وهناك احتمالات واحدة ومقلدة لاستخدام غاز الاصطناع، إلا أن هذا الاستخدام ليس مجدياً اقتصادياً حتى الآن. ويبين جدول ٣ - ج - ٢ بعض الحفازات الفعالة مع غاز الاصطناع، والمنتجات الناتجة عنها، والاستخدامات المفيدة لهذه المنتجات.

إن تفاصيل التحويل الحفزي لأول أكسيد الكربون CO والهيدروجين H₂ إلى مركبات معينة مرغوبة تمثل مجالاً نشطاً للبحوث. وتعتبر استخدامات عمليات الإسالة وإعادة بنفس القدر، وسوف يكون المزيد من الأبحاث في هذا المجال مشيراً بشكل واضح.

ولقد برزت أهمية الأشياء التي يمكن تعلمها من البحوث حول نوعي تحويل الفحم بشكل مدهش خلال الحرب العالمية الثانية. فستطاعت ألمانيا - التي حرمت من الحصول على البترول بسهولة - إنتاج ٥٨٥,٠٠٠ (خمسمائة وخمسة وثمانين ألفاً) طن من وقود هيدروكربوني من الفحم. ولقد تم الحصول على جزء ضخم من هذا الوقود من خلال التحويل الغازي بالإشتراك مع حفازات الكوبالت (كيمياء فيشر - ترويس)، بينما أنتج الجزء الأكبر منه من خلال الإسالة الحفزية. وفي الوقت الحالي تنتج جمهورية جنوب أفريقيا أربعين في المائة من احتياجاتها من الجازولين بطريقة مشابهة، وذلك بتحويل الفحم إلى ١,٧٥٠,٠٠٠ (مليون وسبعمائة وخمسين ألفاً) طن من الهيدروكربونات سنوياً (باستخدام حفازات الحديد). ولقد بنيت مصانعها ومعامل تكريرها - فعلياً - فوق رسوبيات فحم كبيرة، ويدخل الفحم المفاعلات الكيميائية من خلال سيور ناقلة صاعدة من المناجم. وعلى أية حال فإن هذه الأمثلة فريدة اقتصادياً، لأن الدول التي تنفذها قد حرمت من الحصول على البترول لأسباب سياسية.

النفط الحجري ورمال القطران

Shale Oil and Tar Sands

الطفال [الحجر الأخضر] هو نوع من صخور الرسوبيات، وهو مصدر رئيسي واعد للهيدروكربونات المسالة في كلورادو، ويوتا، ونيومنج [بأمريكا]. ويقتصر حجم المخزون من الهيدروكربونات في طفال [أحجار]

جدول ٢ - ٢. ج. ٢: أنواع المحفزات المستخدمة لتحويل غاز التخليق إلى منتجات مفيدة

الحفز ناتج $\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow$

الحفز	الناتج	الناقد
نيكل	ميثان، CH_4	وقود
نحاس/أكسيد الزنك/ أكسيد الومنيوم	الكحول الميثيلي (ميثانول) CH_3OH	وقود-خلال حفازات الزيوليت، المخزون الكيميائي
الحديد(II)/الكوبالت	سلاسل الهيدروكربونات المستقيمة $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n- صفر إلى ٢٠)	مخزون لمعامل تكرير البترول
موليبدينوم/كوبالت	كحول مختلط	رفع رقم الاكتين
مترابكات الروثينيوم (في المحلول)	C_1 إلى C_3 مركبات مؤكسدة	مخزون كيميائي (ثروة)
أكسيد الثوريوم	هيدروكربونات متشعبة ذات وزن جزيئي منخفض	وقود عالي الاكتين
مترابكات اللورديوم (في المحلول)	إيثيلين جليكول	مخزون بولي استر

(أ) المحفز الذي تم اكتشافه بواسطة هاتز فيشر وفرايز ترويش في بداية العشرينات (١٩٢٠)

هذه الولايات الثلاث وحدها - بأربعة آلاف بليون برميل. وإذا أمكن استخلاص ثلث هذا المخزون الهائل فقط، فبِهِ سوف يعطينا وقودا يعادل - تقريبا - عشرة أمثال ما تم استخلاصه من بئر البترول الأمريكية حتى الآن. ولابد من تخطي المشاكل الجديدة المعقدة في الكيمياء، والجيوكيمياء [الكيمياء الأرضية]، وهندسة البترول حتى يمكن الوصول إلى هذه الغاية.

ويحتوي الطفل - الذى يأتي من الرسوبيات البحرية القديمة للطين والحياة النبتية - على كميات متباينة من الكيروجين Kerogen، وهو خليط من المتيلمرات العضوية غير القابلة للذوبان، بالإضافة إلى كميات صغيرة من البتيومين [الفلز]، وهو خليط من مركبات عضوية قليلة للذوبان في البنزين. ولقد أثبتت أسئلة بيئية مستعصية تتعلق بمصادر المياه، واستصلاح الأرض عند تطوير روبيات الطفل، إذ قد يعطى طن من الطفل ما بين عشرة إلى أربعين جالونا فقط من البترول الخام. ويحتوى زيت النفط الطفلى على نسبة عالية ومرغوبة من الهيدروجين إلى الكربون H/C - حوالى ١ - إلا أنه يحتوى أيضا على مركبات عضوية نيتروجينية وكبريتية غير مرغوب فيها، يجب إزالتها. كما يمكن أن تسبب مركبات الزرنيخ أيضا مشكلة خاصة.

وفي ولاية يوتا، وجد أن الرمال تحتوى على بترول كثيف وجليظ. وتوجد هذه الرسوبيات (التي يطلق عليها رمال القطران) بكميات تعادل خمسة وعشرين بليون برميل من البترول. ولابد من مجابهة مشاكل مشابهة لما تم مناقشته بالنسبة للنفط الحجرى، خاصة الجوانب البيئية. ونظرا لتكثير هذا المخزون من الطاقة المحتل على البيئة، فإن استخدامه العملى قد يعتمد على مدى إمكانية إجراء المعالجة المطلوبة للتحويلات الكيميائية المعقدة نوعا بينما هو في باطن الأرض.

الكتلة الحيوية Biomass

يطلق في الهواء كل عام - من خلال تفاعل البكتيريا التي تعمل بدون أكسجين - ما بين خمسمائة إلى ثمانية ملايين طن من الميثان (مما يعادل نحو ٤ - ٧ مليون برميل من زيت البترول بنسبة هيدروجين إلى الكربون H/C تساوى ٤:11)، وهذا التفاعل البكتيرى - والذي ينتج في شكل غاز الميثان - يسمى التنفس اللاهوائى. إلا أن الإمكانية الواضحة لاستخدامات مثل هذه العمليات اللاهوائية لإنتاج الميثان مما يطلق عليه الكتلة الحيوية Biomass (المنتجات الزراعية الجانبية، القمامة، أو المخلفات العضوية الأخرى) معقدة نظرا لبُعد العملية ولحساسيتها الشديدة لعضوية المحلول. ويمكن أن يوحى الفهم المفصل للألية الكيميائية لإنتاج الميثان، وكذلك للكيمياء الحيوية للكائنات العضوية الدقيقة المتصلة بتلك العملية، بطرق تتطلب على تلك المشاكل. وفيما يتعلق بالألية الكيميائية، فبِهِ يعتقد الآن أن اختزال ثنائي أكسيد الكربون يحدث في خطوات

متعلقة تشمل الكربونين ومحفزة إزيميا. ويلعب النيكل دورا رئيسيا في الإنزيم النشط، إلا أن تأثيره المحدد غير معروف. وسوف نعيينا الأبحاث المتعلقة بكل من التخليق والنشاط الحفزي، للمركبات الفلزية العضوية، والإنزيمات الاصطناعية، والإنزيمات الطبيعية، على تقدير الفقد الكلي في الكتلة الحيوية كمصدر للوقود الهيدروكربوني أو المخزون الكيميائي. وطبعاً يوجد هناك اهتمام كبير بإنتاج طاقة مفيدة من القمامة ومياه الصرف ونفايات المصانع.

وأحد الجوانب الجذابة خصوصاً للكتلة الحيوية - كمصدر وقود رئيسي - تتصل بكمية ثاني أكسيد الكربون الموجود في غلافنا الجوي. ونظراً لأن ثاني أكسيد الكربون ، CO_2 ، غاز شفاف بالنسبة للضوء المرئي ولكنه يمتص الأشعة تحت الحمراء، و يترك معظم الإشعاع الشمسي العائد يصل إلى الأرض، ولكنه يعترض الأشعة تحت الحمراء التي تنبعث من سطح الأرض البارد. ومن ثم فإن ثاني أكسيد الكربون 'يحبس' الطاقة الشمسية فيؤدي إلى تفتت المجال الجوي (تأثير 'الدفيئة' [الصوبة الزجاجية]). والمشكلة التي نجابهها هي أن القياسات تشير منذ بداية هذا القرن إلى أن كمية ثاني أكسيد الكربون تتزايد في الجو، مما يؤثر قلق بأن يأتي وقت ترتفع فيه درجة حرارة الجو إلى حد كاف لإذابة قمم الثلج في القطبين، وأن تفسد المياه المناطق الساحلية في كل أنحاء العالم (قد يكفي متوسط ارتفاع عالمي لدرجة الحرارة يصل إلى خمس درجات سلسيوس فقط لإحداث ذلك).

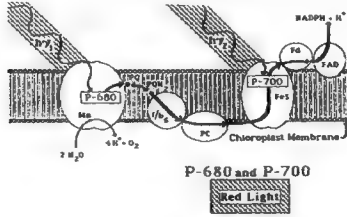
ومن المحتمل أن تكون أغلب الزيادة في ثاني أكسيد الكربون الموجود في الجو في خلال الستين عاماً الأخيرة قد نتجت من إحترق وقود الحفريات. وحتى نوقف هذا الاتجاه، يجب علينا أن نبحث عن مصادر طاقة جديدة لا تولد ثاني أكسيد الكربون؛ والطاقة الشمسية هي أحد هذه البدائل. وما لا يعرفه الكثيرون على لبة حال، هو أن الكتلة الحيوية الجديدة عبارة عن استخدام مستمر للطاقة الشمسية لا يضيف إلى مشكلة ثاني أكسيد الكربون. فبينما ينتج إحترق الكتلة الحيوية الجديدة ثاني أكسيد الكربون، إلا أن محتواها الكربوني قد تم حديثاً الحصول عليه بالكامل من خزان ثاني أكسيد الكربون الجوي خلال نمو الكتلة الحيوية. وبالتالي فإنه لا يوجد تغيير نهائي في موازنة ثاني أكسيد الكربون.

وكما ذكرنا من قبل، فإنه يمكن تطبيق هذا المفهوم المرغوب فقط حين يكتشف الباحثون طرقاً كيميائية اقتصادية لتحويل كميات هائلة من الكتلة الحيوية إلى مواد قابلة للاستهلاك. وعلاوة على ذلك، فإن هناك مقايضات يجب وضعها في الاعتبار، مثل الحاجة إلى تحويل أراض زراعية من إنتاج الغذاء إلى إنتاج كتلة حيوية. ومع التوقعات المأمولة من خلال الهندسة الجينية، فإنه حتى هذا التناقض قد يتسلسل أو يتلاشى، إذ يمكن العمل على إنتاج الغذاء والكتلة الحيوية المولدة للطاقة بواسطة نفس النبات. ولعلنا نستطيع كذلك أن نعلم

كيفية هندسة نباتات جينيا بحيث تعمل على معالجة أى ارتفاع فى ثنائى أكسيد الكربون فى الجو عن طريق النمو بكفاءة أعلى حين ترتفع نسبة ثنائى أكسيد الكربون.

الطاقة الشمسية Solar Energy

أهم العمليات الطبيعية التى تستخدم الطاقة الشمسية إلى حد بعيد هى التخليق الضوئى [لتمثيل الضوئى]، وهى العملية التى تقوم من خلالها النباتات الخضراء باستخدام طاقة ضوء الشمس لتصنيع مركبات (للكربون) العضوية من ثنائى أكسيد للكربون والماء، مع الإنتاج المتزامن للأكسجين الجزيئى. وإذا لمكن إعادة هذه العملية فى المختبر، فمن الواضح أن ذلك سيعد إتصالا عظيما له تداعيات هائلة. وعلى الرغم من التقدم الكبير فى فهم التخليق الضوئى، إلا أننا مازلنا بعيدين عن تحقيق هذا الهدف.



المنظومة الضوئية - صبغات الكلوروفيل تمتص فوتونين من الضوء الأحمر لتمد التخليق الضوئى بالطاقة

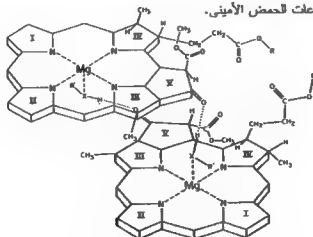
ويركز نحو ثلثا الطاقة المشعة من الطيف الشمسى - التى تحت التخليق الضوئى - فى المجال الطيفى الأحمر، ومجال الأشعة تحت الحمراء القريبة [من مجال الأشعة المرئية]. ويعتبر فهم الطريقة التى تقوم فيها الطبيعة بتنفيذ الكيمياء الضوئية بهذه الفوتونات المنخفضة الطاقة، هى أحد المفاتيح لفهم (ومحاكاة) التخليق الضوئى، وفى التصييرات الشائعة، فإن طاقة فوتون واحد فى مدى الإشعاع تحت الأحمر القريب [من مجال الأشعة المرئية] تفجر سلسلة تفاعلات نقل الإلكترون (خطوات الأكسدة والاختزال)، وتستهلك كل من هذه الخطوات بعضا من الطاقة الممتصة بينما يخزن جزء ضئيل من الطاقة من خلال إنتاج أدينوسين ثلاثى الفوسفات (ATP). وتكون الكيمياء مهياة بعد ذلك لامتصاص فوتون آخر فى مجال الأشعة تحت الحمراء لينتج مزيدا من أدينوسين ثلاثى الفوسفات ATP ، وليبدأ فى اختزال ثنائى أكسيد الكربون الموجود فى الهواء الجوى. ويعطى هذا التسلسل للأحداث ثاموا الخام التى يستخدمها المصنع الخلوى لتصنيع

منتجات كربوهيدراتية لها طاقة عالية. ويعمل هذا المصنع بالطاقة الشمسية التي اختزنت في الأدينوسين ثلاثي

الفوسفات ATP.

ولذلك فإن التخليق الضوئي الطبيعي يتم تزويده بالطاقة والضوء في المجال تحت الأحمر القريب من خلال إنتاج مولد وسيطة مخزنة للطاقة ذات عمر طويل بما يكفي لانتظار وصول فوتون آخر في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة. ويقت الفوتون الثاني "على لكتاف" الأول، حتى تصبح طاقتهما المجمعة كافية لصنع الروابط الكيميائية لجزيئات النبات أو تكسيروها. وتقع العديد من الخطوات في هذا التسلسل في أقل من جزء من المليون من الثانية، بمعدلات كانت تعتبر - منذ خمسة عشر عاما فقط - سريعة لدرجة يستحيل قياسها. ولدينا الآن تقنيات ليزر البيوكيميائية، ورنين الإلكترون المغزلي في النانوثانية، التي نستطيع بواسطتها سبر أغوار كل تفاعل متتابع على مقياس زمنه المميز الخاص به. نحن إذا في فترة تقدم سريع في توضيح كيمياء عملية التخليق الضوئي.

يكشف هذا النوع من الدراسات الطيفية أن التخليق الضوئي عملية معقدة تستلزم التفاعل التعاوني لجزيئات كلوروفيل عديدة. ولقد تم سبر أغوار الترتيب المترابطة لجزيئات الكلوروفيل المتجاورة بدقة بواسطة طيف الأشعة الميمنية، وبواسطة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) للبروتون، ولذرة الكربون 13 . وأظهرت تجارب الرنين الإلكتروني المغزلي أنه يتم كلف إلكترون، أو انتقاله بسرعة من الكلوروفيل، بعد فترة وجيزة من امتصاص الضوء خلال نانوثوان (بضعة أجزاء من الألف مليون من الثانية)، ويترك ذلك إلكترونات (منفردة) غير مزدوج ليصبح مشتركا بين جزيئين من الكلوروفيل. ولقد أدت هذه الملاحظة إلى فكرة أن مركز التفاعل الضوئي هو زوج من حلقتي كلوروفيل متوازييتين متماسكتين بشكل متقارب بواسطة هيدروجينية بين مجموعات للحمض الأميني.



الكلوروفيل خمسة التماسك تؤثر في وظيفته

هناك اتجاه واحد آخر لاستخدام الطاقة الشمسية، وهو تحويل ضوء الشمس مباشرة إلى طاقة كهربائية أو كيميائية بمعاونة أجهزة كهروكيميائية. ولقد قربتنا التطورات الحديثة في الكيمياء الكهربائية من هذا الهدف. ففي الخلية الضوئية الكهروكيميائية، يكون أحد الأقطاب أو كلاهما، مصنوعا من أشباه موصلات تمتص الضوء. وينتج عن امتصاص الضوء كيمياء أكسدة واختزال عند السطح لفصل بين القطب والمحللول الإلكتروليتي، ويسرى بالتالي تيار كهربى في الدائرة الخارجية. والبدل لذلك، أنه يمكن الحصول - بتحكم مناسب - على نواتج نهائية لكيمياء الأكسدة والاختزال عبارة عن هيدروجين وأكسجين. ولقد أدى تحديد الديناميكا الحرارية، وكذلك حركة الكيمياء للعمليات المستحثة بالضوء عند الأسطح الفاصلة - خلال العقد الماضى - إلى رفع كفاءة التحويل من الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية بمقدار عشرة أضعاف (من ١٪ إلى أكثر من ١٠٪). ولقد كان تطوير الأغشية الرقيقة شبه الموصلة، عديدة البلورات - ذات كفاءات التحويل العالية، لتحل محل البلورات الأحادية المرتفعة الثمن المستخدمة حاليا، إنجازا هاما آخر. فقد تحققت - على سبيل المثال - كفاءات تقترب من ١٠٪ باستخدام رقائق من الكالسيوم - سيلينيوم - تيلوريوم.

الطاقة النووية Nuclear Energy

فى نفس الوقت الذى أعطانا فيه الفيزيائيون والكيميائيون القنبلة الذرية، فبأنهم جعلوا الطاقة الذرية فى متناول يدينا، وهى مصدر جديد للطاقة ذو قدرة غير محدودة على ما يبدو. إلا أن دور الطاقة النووية فى مستقبل طاقة الإنسان محفوف ببعض الأخطار على المدى الطويل التى يصعب تقييمها. ولقد أظهر حادث تشرنوبل بوضوح ضرورة الحذر. ولما كان الطريق الذى يختاره المجتمع فى نهاية الأمر، فإنه سيعتمد بشدة على براعة الكيميائيين والمهندسين الكيميائيين لتقليل هذه الأخطار.

وفى الحقيقة، فإن البحوث الكيميائية ضرورية فعليا لجميع أطوار توليد الطاقة النووية، وكذلك فى طريقة إدارة النفايات المشعة لاحقا. وفى البداية تلعب الجيوكيمياء دورا مرشدا فى تحديد مكان رسوبيات خام اليورانيوم. وبعدئذ، يصبح الفصل الكيميائى ذا أهمية فى دورة الوقود النووى - بداية من مراحل التركيز فى طاحونة اليورانيوم، مروراً بتصنيع وقود المفاعل، وحتى عمليات إعادة معالجة عناصر الوقود من المفاعلات النووية بطرق التحكم عن بعد المتطورة آليا. وفى هذه الخطوة الأخيرة معان إنشائية مثيرة للجدل. فبينما يطرح استخراج البلوتونيوم من نواتج الانقسام نموذجا جذابا "لتكوير" فى استخدام الطاقة النووية، إلا أنه أيضا يجعل البلوتونيوم الذى يمكن أن تصنع منه الأسلحة الذرية فى متناول اليد بشكل أكبر.

وتعتمد إدارة النفايات المشعة - إلى حد كبير أيضا - على الكيمياء والجيوكيمياء، فإذا كان لابد من تخزين هذه النفايات فى باطن الأرض، فيتحتج أن نجد مواقع أرضية ثابتة بشكل ملائم بحيث لا تنتشر منها المواد

الخطر، ويجب أن تطور طرق فصل أكثر كفاءة للعناصر المشعة الخطيرة على وجه الخصوص (مثل الأكتينيدات التي تشكل الخطر الصحي الرئيسي بعد عدة مئات من السنين) ، كما لا بد وأن نفهم تماماً الجيوكيمياء الخاصة بالمواقع الممكنة لتخزين النفايات. وإذا استخدمت خزانات مؤقتة، يمكن استرجاعها، فإن المشكلة تتحول إلى احتمال تآكل هذه الخزانات وضعفها تحت تأثير الإشعاع المكثف. وإلى ذلك ضرورة أن تكون تقنيات التحليلية أكثر حساسية لاستخدامات متعددة، تمتد من استكشاف رسوبيات اليورانيوم الجديدة إلى مراقبة البيئة، بحيث تسمح حساسيتها بالكشف عن المشاكل المحتمل حدوثها قبل أن يتكشف الخطر الحقيقي. وفي النهاية، يجب أن نوسع مداركنا لفهم الكيمياء غير المألوفة التي تصاحب حركات التفاعلات المألووية، ولابد أن يكون لدينا تقنيات مفيدة لمعدلات التسرب لنواتج الانشطار من سيراميك متحل في وجود ضغط عال (حتى ١٥٠ ضغط جوي) ويخار ماء على الحرارة/حتى ٢,٠٠٠ درجة مطلق/كلفن)، ومجال إشعاع مكثف.

واستخدام المفاعلات النووية في توليد الطاقة هو - بصراحة - موضوع مثير للجدل ومشحون بالعواطف. بيد أن الموقف العلمي يجب أن يفهم تماماً حتى يمكن تقرير الاختيارات السياسية المناسبة من بين بدائل محددة ومدروسة جيداً. ولابد أن نتذكر أيضاً، أن استخدام الطاقة النووية هو موضوع علمي. وقد تؤثر القرارات التي تتخذها الولايات المتحدة الأمريكية حول مستقبلها النووي في سياسات حكومات أخرى، إلا أنها لا تحدد هذه السياسات. وبصراحة ، فليس من الحكمة أن تتوقف الجهود البحثية التي سوف تحدد هذه البدائل بشكل أكثر وضوحاً.

طاقة الاندماج Fusion Energy

الاندماج النووي عملية تحدث فيها نواتان أو أكثر من نواة كبر. وأحد الأمثلة هو اتحاد نواة ذرة الديوتيريوم والتريتيوم لتكوين نواة الهيليوم (مع طرد نيوترون). ونواة الهيليوم الناتجة أكثر ثباتاً بكثير من نظائر الهيدروجين المتفاعلة، على الرغم من عدم معرفتنا سبب ذلك بوضوح. وتطلق طاقة هائلة نتيجة لهذا الاندماج - أكثر من ١٠ مليون كيلو سعر حراري - من كل جرام من الهيليوم يتم تكوينه. ولذلك، فإن الاندماج النووي ينافس الانشطار النووي كمصدر مستقبلي للطاقة، ولكنه لا ينتج هذا الكم الهائل من نواتج الانشطار النووي التي تمثل المشكلة المزعجة من النفايات المشعة. ونحن نطمح أن طاقة الاندماج يمكن أن تتحقق حيث أن نفس هذا المبدأ يستخدم في القنبلة الهيدروجينية.

ولقد كرست جهود بحثية كثيرة في الربع الأخير من هذا القرن لتطوير الاندماج النووي (الاستثمار الفيدرالي لعام ١٩٨٥ تجاوز أربعة مليارات دولار). وتكمن الصعوبة في حاجتنا إلى إيجاد 'عود تقاب'

مناسب لإشعال هذه النيران النووية. فيتعين على هذا العود من القلب أن يرفع درجة حرارة الوقود إلى حوالي ألف مليون درجة قبل أن يشتعل. وتستخدم قنبلة قشطور نووى عالية كعود ثقاب "لإشعال" قنبلة هيدروجينية، إلا أنه يصعب اعتبار ذلك أداة عملية تصلح للاستخدام في محطة توليد الطاقة المجاورة. وحتى إذا نحنا جانباً مسألة أى نوع من القلب نستخدم (هناك اقتراح باستخدام شعاع ليزر كيميائى^(١))، فلا بد أن نفكر فى مشكلة الحلاوة فمن أى شيء يمكن أن يصنع فرن صالح لطهى الأشاء عند درجة حرارة ١١٠ درجة؟ بينما تتعرض جدرانها إلى مثل هذه الحرارة الشمسية، وأشعة فوق بنفسجية مكثفة، وتصلامات بالنيوترونات والأيونات الكيميائية.

ولقد بدأت دراسات المواد التى قد تصلح مكونات للمفاعلات النووى بالمواد المقاومة للمقاومة لدرجات الحرارة (المواد المقاومة للسهر [المواد الحرارية] والمواد السيراميكية). وعلى كل حال فزال هناك الكثير نتعلمه عن التغيرات الكيميائية التى سوف تحدث على سطح مكونات المفاعل التى تعرضت للغزات مرتفعة الحرارة (والتي يطلق عليها "بلازما")، ورغم أنه ليس من المؤكد بعد عما إذا كان الانماج النووى الميسطر عليه سيصبح عملياً فى يوم من الأيام، فقه من الواضح أن التطبيقات اليومية سوف تتطلب فتوحات كيميائية هامة فى تطوير مواد الحرارة العالية.

الخلاصة Conclusion

لا يوجد شيء أكثر حسماً لصحة مجتمعتنا التكنولوجى على المدى الطويل من إمدادنا المستمر بمصادر وفيرة ونظيفة من الطاقة. وحين نحاول النظر قتما لهذه الاحتياجات، فلا بد وأن نواجه هذه التوقعات التى نتحدثنا فى العقود الثلاثة القادمة.

* إن استهلاك الولايات المتحدة الأمريكية السنوى للطاقة - بحلول عام ٢٠٠٠ - من المحتمل أن يفوق ما كان يستهلك فى منتصف الثمانينات بنحو ٢٠ - ٥٠٪ (عشرين إلى خمسين بالمائة).

* إن الزيادة فى استخدام الطاقة النووية خلال العقود الثلاثة القادمة، سوف تحدها بشدة لثقل اجتماعية ظهرت دلائلها فعلاً.

* إن الزيادة الإضافية فى الطاقة الهيدروكهربية لها حدود طبيعية، وهى تتعارض مع الرغبة الواسعة الانتشار فى إحداث الحد الأدنى من التأثير البيئى.

* لا يتصور - حتى أشد المتفائلين بالنسبة للانماج النووى - أنه سوف يمدنا بجزء كبير من استخدمات طاقتنا قبل ربح من القرن الحادى والعشرين.

• لابد وأن ينخفض الاعتماد على خامات البترول عالية الجودة، ورسوبيات الفحم عالية الجودة نظرا لتضرب الاحتياطي العالمي منها، بينما الحصول على خام النفط الأجنبي مفيد بتطورات سياسية لا نستطيع التحكم فيها.

وتؤكد هذه التوقعات الكثيرة الحاجة إلى توسيع قاعدة المعرفة التي يمكن أن تبني عليها تقنيات جديدة للطاقة. وتوفر المنظومات الكيميائية والكهروكيميائية بسنا من أكثر الوسائل إحكاما وكفاءة في تخزين الطاقة. ونستطيع التكهّن بثقة أن الوقود الكيميائي منخفض الجودة - مثل الفحم الذي يحتوى على نسبة عالية من الكبريت، والزيوت الحجرى ورمال القطران، وفحم المستنقعات، الليجنيت [الخشب المصنّى]، والكتلة الحيوية - سيكون فى مقدمة مصادر الطاقة الجديدة. ولايوجد لأى من هذه البدائل - حتى الآن - تقنيات التي تستطيع أن تحقق بتكلفة اقتصادية المتطلب الصارم بتجنب التلوث البيئي. ولابد من مواجهة تحديات كيميائية هائلة - من أجل تطوير حفازات جديدة، وعمليات جديدة، ووقود جديد، وطرق استخلاص جديدة، وظروف اشتعال أكثر كفاءة، وتحكم أفضل فى عمليات الاتبعث، ومراقبة أدق للبيئة، وغير ذلك الكثير. ويجب تطوير الكتلة الحيوية بما يؤدي إلى تقليل كمية وقود الحفريات المحترق، مما يساعد على كبح معدل الزيادة في ثائي أكسيد الكربون الجوى. ويجب إجراء أبحاث مستفيضة حول الطاقة الشمسية مع تطبيق نتائجها. ولابد كذلك من تطوير تقنيات التخليق الضوئي الاصطناعية والتقنيات الكهروحفزية التي تتجنب الاحتراق تماما، وذلك عن طريق تحويل الطاقة الضوئية مباشرة إلى طاقة كيميائية أو كهربائية. ولحسن الحظ ، فإن الكيمياء مستعدة لتستجيب لهذه التحديات.

Chemical & Engineering News

- "Photovoltaic Cells" by K. Zweibel, vol. 64, pp. 34-48, July 7, 1986.
- "First Methanol-to-Gasoline Plant Nears Start-up in New Zealand" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 39-41, Mar. 25, 1985.
- "New Dow Acrylate Ester Processes Derive from C₁ Efforts" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 25-26, Feb. 4, 1985.
- "Dow Develops Catalytic Method to Produce Higher Mixed Alcohols" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 29-30, Nov. 12, 1984.
- "Surface Sites Defined on Synthesis Gas Catalysts" (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 38-39, Sept. 17, 1984.
- "Chemical Microstructures of Electrodes" by L.R. Faulkner, vol. 62, pp. 28-42, Feb. 27, 1984.
- "New Processes Upgrade Heavy Hydrocarbons" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 43-44, Apr. 11, 1983.
- "Two New Routes to Ethylene Glycol from Synthesis Gas" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 41-42, Apr. 11, 1983.

Science

- "Surface Functionalization of Electrodes with Molecular Reagents" by M.S. Wrighton, vol. 231, pp. 32-37, Jan. 3, 1986.

Scientific American

- "Molecular Mechanisms of Photosynthesis" by D.C. Youvan and B.L. Marrs, vol. 256, pp. 42-48, June 1987.
- "Materials for Energy Utilization" by R.S. Claasen and L.A. Grifalco, vol. 255, pp. 102-107, October 1986.
- "Photonic Materials" by J.M. Rowell, vol. 255, pp. 146-157, October 1986.

Chem Matters

- "Hydrogen and Helium" pp. 4-7, October 1985.
- "Detergents" pp. 4-7, April 1985.
- "Soap" pp. 4-7, February 1985.
- "The Sun Worshipers" pp. 4-7, April 1984.

العصر الحجري، العصر الحديدي، عصر المتبلمرات

Stone Age, Iron Age, Polymer Age

كان هناك زمن، يصنع فيه كل شيء - بداية من رؤوس السهام إلى الكرسي (المريحة) ذات المساند - من الحجارة، ومن المعالم الأخرى لتلك العصور الماضية السعيدة ، كانت الكهوف مكيّفة الهواء، وقطع من لحم النمر لحداد الأسنان مشوية على الفحم (إذا أمسكت بالفم بدلاً من إمساكه بك). ولحسن الحظ، فقد انتهى هذا العصر حين اكتشف أحدهم كيفية تحويل أكسيد الحديد إلى الحديد اللغزى باستخدام الفحم (الكربون) كعامل مختزل. ولقد حدث كل ذلك منذ عدة آلاف من السنين، ولذلك فإن رجل الكهف الكيميائي الذي يمتلك حقوق براءة الاختراع للعصر الحديدي لم يكن متعلما في معهد ماسشوستس للتكنولوجيا (MIT)، أو جامعة شيكاغو. إلا أن هذا الاكتشاف الكيميائي غير طريقة معيشة للناس تغييرا جذريا، فقد أدى إلى الحصول على كافة الأنواع من المنتجات الجديدة، مثل السيوف، والمحاريث، وزنبرك المراتب الداخلي. هل تستطيع أن تتخيل كيف كان رد فعل هؤلاء الذين ينتمون إلى العصر الحجري حين ارتدوا لأول مرة حلة الدروع، أو صنعوا أعلى برج يفل، أو استقلوا القطار إلى شفتوتاجا؟ - هيا، استعد لأن الكيميائيين قد بدلوا مرة ثانية. هذه المرة نحن على وشك الدخول إلى عصر المتبلمرات.

قد نعتقد أننا قد وصلنا هناك فعلا ، بيمصك المصنوع من البولي استر، وزجاجة اللبن المصنوعة من البولي إيثيلين، وحقيبة الملابس المصنوعة من بولي كلوريد التينيل. نحن نسير على مساجيد من البولي بروبيلين، ونجلس على أثاث من البولي ستيرين، ونسير على إطارات من البولي إيزوبرين، ونغذي أجهزة الكمبيوتر بوجبة ثلثية من اسطوانات بولي اسيتات التينيل المرننة. ولقد ازداد، في الأربعين عاما الأخيرة فقط، حجم المتبلمرات المنتجة في الولايات المتحدة الأمريكية مائة ضعف. وفاق حجمها منذ عام ١٩٨٠، حجم الحديد الذي ننتجه فعليا. لكن مازال في انتظارنا ما هو أفضل.

قد تبدو مواد البناء التي بنينا بها جسورنا منذ ما قبل الجسر المؤدى إلى بروكلين، والسيارات منذ طراز T إذات العجلات الثلاث] وكثافتها الحصن الأخير للعصر الحديدي (التوربة مقصودة). هل يجسر أحد أن يقترح أن المتبلمرات تستطيع المنافسة على هذه الأرض المقدسة؟ حسنا، ربما لا يوجد أحد باستثناء الكيميائيين. يدور

الأذن حديث حول سيارة مصنوعة بالكامل من البلاستيك، وأنت بالفعل تطير في طائرات شركات طيران تجارية بها أجزاء كبيرة من الهيكل مصنوعة من المتبلّمرات المتراكبة؛ أحدها - بولى (إثرثال أميد البارا فينيلين) - له قوة شد أعلى قليلا من الحديد. ولكن المجال الذى يحقق فيه هذا المتبلّمر صيدا ناجحا حقا هو التطبيقات التى تكون فيها نسبة القوة إلى الوزن هامة للغاية، كما هو الحال فى الطائرات. إن هذا المتبلّمر - حتى مع اسمه الثقيل - له نسبة قوة إلى الوزن تفوق الحديد ستة أضعاف! وحتى نقدر هذه الميزة، يجب أن نعرف أن خفض رطل واحد فى وزن هيكل طائرة يقلل فى وزنها عند الإقلاع عشرة أرطال (بحسب الوقود اللازم لرفع هذا الرطل، والوقود اللازم لرفع الوقود الزائد). ولا عجب أن يستخدم هذا المتبلّمر، تحت الاسم التجارى كفلار KevlarR، لبناء أجزاء الذيل لأضخم الطائرات التجارية. عفوا - كما يستخدم فى صناعة الدروع الواقية من الرصاص، أيضا.

وماذّا عن هذه السيارات المصنوعة بالكامل من البلاستيك؟ طبعاً إن خفض الوزن هو اسم اللعبة فى محاولة بناء سيارة ذات كفاءة وقود عالية، وتوجد حالياً عصا تحويل مصنوعة من المتبلّمرات المقواة بألياف صلبة، وهناك متراكبات مشابهة تستخدم فى يلبات مصراع الباب [عفوا - هاهنا يأتى زميرك للمراتب مرة ثانية]، وتحتوى حالياً السيارات الأمريكية على خمسمائة رطل من البلاستيك إذا حسبنا أيضاً المطاط، والدهانات، واللواصق، والمشمعات، والمفروشات.

ولكن ماذا عن المحرك والمنظومة الكهربائية ؟ ماذا سنفعل مع هذه الأشياء فى هذه السيارة المتبلّمرة بالكامل للمزعومة؟ أه... أنا سعيد أنك سألت.



٣ - د - منتجات ومواد جديدة

New Products and Materials

قلموس وبستر

مادة : اسم : هو ما يتركب منه الشيء المادى.

كيمياء : اسم : العلم الذى يختص بالتركيب، والخواص، والتغيرات فى خواص المواد.

إن توقعات العالم لأفاق التقدم فى علوم المواد عالية، ماهى المادة؟ تعريف وبستر قلموس مرجعى شهير] يشمل جميع المواد التى يمكن أن تصنع منها السيارات والطائرات، والجسور والمباني، والأطباق والأبواب، ومظلات القفز، وخراطيم الحديقة، والمعاطف وأجهزة الراديو، وسفن الفضاء ومولسيير المجارى، والإطارات ودوائر الترانزستور، والنفوذ والحوائط، والقمصان والمفروشات والأحذية. ويمثل هذا المدى الهائل من التطبيقات سببا كافيا للأمال العظيمة لدى العلماء لإيجاد مواد جديدة، وطرق جديدة، لتفصيل خواص هذه المواد لتناسب احتياجاتنا المتغيرة والمتعددة.

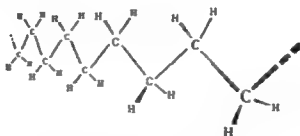
ومن الواضح أن الكيميائيين لهم دور هنا، لأن الكيمياء هى العلم المركزى لفهم مكونات المواد والتحكم فى مكوناتها، وتركيباتها، والأسلوب الذى تسلكه. ونحن نصمم مادة لتوافق احتياجا معينا، فلن موهبة الكيميائى الخاصة فى التخليق والتحكم فى التكوين يمكن أن تلعب دورا جوهريا، ولايستبعد ذلك - بلية حال - دور التخصصات الأخرى. وحتى نوضح هذه النقطة، نحتاج أن نشير فقط إلى التقدم الملحوظ الذى حدث فى فيزياء الحالة الجامدة خلال العقود الثلاثة الأخيرة فى مجال تشخيص مواد أشباه الموصلات وتطويرها. وبناء على ذلك فإننا نستطيع الآن تصنيع آلات حاسبة رقيقة وتشكيلها على هيئة بطاقات الائتمان، ورايو جيد تحمله حين تذهب لممارسة رياضة العدو الونيد. كما أمدتنا مجالات السيراميك والفلازات أيضا بمواد تسد احتياجات خاصة؛ بدءا من دروع الحرارة فى مكوك الفضاء وحتى رؤوس المكابس فى السيارات. وتوجد - بنفس الأهمية - إسهامات المهندسين فى تشكيل وتصنيع المنتجات التى نرغب فى استخدامها. وربما لا توجد جهة علمية جديدة أكثر تدخلا بين تنوع العلوم مثل علوم المواد.



سوف يركز التحليل التالي على الفرص للخصبة المتاحة للكيميائيين لتحقيق الإنجازات في علوم المواد لتقدينا جميعا. إلا أن تحقيق هذه الفرص سوف يتوقف على التفاعل التعاوني مع علماء آخرين في مجتمع علوم المواد.

البلاستيك والبوليمرات Plastics and Polymers

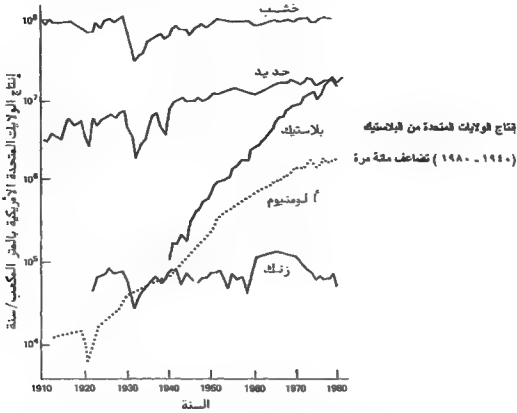
نجد مواداً متبلرة طبيعية حولنا في كل مكان - في البروتينات والسابولوز على سبيل المثال. والبوليمرات هي جزيئات طويلة مصنوعة من نفس الوحدة الكيميائية مكررة مرات ومرات، ومتصلة في شكل سلسلة بروابط تساهمية.



البولي إيثيلين - سلسلة كيميائية ذات وحدات عديدة متطابقة

وربما تعلم الكيميائيون القدر الأكبر عن كيفية صنع البوليمرات من خلال حلولهم لمحاكاة الطبيعة في تخليق المطاط الطبيعي. واليوم، قام الكيميائيون بتصميم بوليمرات عديدة جداً لأغراض كثيرة بحيث لا يمكن تصور وجود مجتمع حديث بدون مساعدتها. وتظهر هذه الأهمية بوضوح شديد من خلال نمو إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية من البلاستيك مائة ضعف خلال الأربعين عاماً الأخيرة. ويتفوق إنتاج البوليمرات الآن -

قياساً على أسس الحجم - إنتاج الحديد، الذي تضاعف نموه بالكاد مرة واحدة خلال نفس الفترة الزمنية. والانعكاسات الاقتصادية لهذه المقارنات واضحة. وعلاوة على ذلك فإن إنتاج البلاستيك يستمر في التزايد.



وتوجد هناك أبعاد عديدة لكميائى المتبلمرات، أبعاد تتقارب قدرة الكيمياءيين على التحكم فيها. ويستطيع الاختيار متناهى الدقة لطروف التفاعل (الحرارة، الضغط، بادئ التيلمر، التركيز، المذيب، المستحلبات وغيرها)، كما يستطيع تراكيب المتفاعل (المونمر [لوحدة المتفاعلة]) تحديد خصائص متنوعة للمتيلمر. ونستطيع أن نثبت متوسط طول السلسلة (الوزن الجزيئى)، ومدى تشعب السلسلة، والروابط المتداخلة بين شرائط المتيلمر، ويمكن كذلك - من خلال إضافة وحدات وظيفية منتقاه بعناية - اختيار الخواص الفيزيائية والكيميائية للمتيلمر النهقى.

يستطيع الكيمياءيون - بالاستخدام الماهر لهذه العوامل - تصميم متيلمرات ذات خواص مفصلة [طبقاً للمطلوب] مثل اللدونة أو الصلابة، وقوة الشد، والمرونة أو اللطاطية، والليونة الحرارية أو الثبوتية الحرارية، والحمول الكيمياءى أو الذوئية، وجذب المذيبات أو طردها (خواص البال)، ونفاذية الماء، والاستجابة للضوء (التحلل الضوئى)، والاستجابة للكتللت الدقيقة (التحلل البيولوجى)، وتباين اللزوجة عند الاستيباب (توكسوتروپى thixotropy). وتساهم جميع هذه الإمكانيات فى النمو المستمر لإنتاج البلاستيك، ووجوده

المزيد في الأشياء التي نستخدمها، ونلبسها، ونجلس عليها، ونركب فيها، ونأكل منها، ونجدها بطريقة أو بأخرى في بيتنا اليومية.

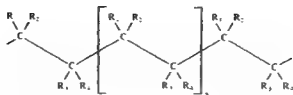
المتبلورات كمواد تركيبية

Polymers as Structural Materials

تتمثل إمكانيات المتبلورات كمواد تركيبية في مئات الطفرات للتجارية التي تلبي اليوم، والتي تحتوي على عناصر تركيبية رئيسية مصنوعة من مادة تسمى كيفار Kevlar[®]، وهي عبارة عن مادة مترابطة [مؤلفة] مصنوعة جزئياً من المتبلر العضوي خفيف الوزن فائق القوة بولي(تريثال أميد أبارا - فيلين). والنفثة المعروفة "لير" Lear مصنوعة في أغلبها من مترابكات المتبلورات. وعودة إلى أرض الواقع، فإن الجهود الموجهة نحو صنع سيارة بأكملها من البلاستيك والسيراميك تظهر التوقعات العالية لقدرة المتبلورات على تخفيف الوزن والتخلص من التكلل وخفض التكلفة.

لقد كانت مناقشة الاختلافات في الخواص الميكانيكية للمتبلورات تتم في الماضي بشكل تجريبي فقط، أي في ضوء سلوكها الملحوظ. أما الآن، فهناك الكثير الذي نعرفه عن البنية الجزيئية لهذه الجزيئات المتبلرة. وباستخدام المعلومات الجزيئية الأولية، والمبادئ الأساسية للترابط الكيميائي، يستطيع الكيميائيون الآن التكهن بكيفية تصرف كل متبلر. كما يمكن الآن حساب المرونة المطلية في اتجاه سلسلة المتبلر بمعرفة طول الرابطة الكيميائية، والزوايا بين الروابط، والثوابت التنبذية الرجوعية المستنبطة من قياسات أطراف الأشعة تحت الحمراء. وتظهر نتائج التقدم في هذا المجال في الجدول (٣ - ١- د)، الذي يقارن بين قوى الشد لألياف متبلرين عضويين وبين تلك الناتجة عن سبيكتي ألومنيوم وحديد مسحوب. ويتفوق أداء المتبلرين بوضوح على كل من الطفرات التركيبية التقليدية في قياس دقيق: القوة بالنسبة لوحدة الوزن.

وبتقينا سوف نتكف تطوراً جديدة من البحوث المستمرة، فمن المعروف - على سبيل المثال - أن المرونة التي يمكن الحصول عليها من سلسلة متبلرة متعرجة، تفوق كثيراً ما يمكن الحصول عليها من متبلر ذي تركيب لولبي (حزوني). وتفوق نسبة القوة في البولي إيثيلين إلى الوزن عشرة أضعاف ما للحديد الصلب، وتظهر الحسابات أنه يمكن - نظرياً - تحسين هذه النسبة بمعامل آخر يصل إلى خمسة. وهناك حاجة إلى لبحوث لتعرفنا كيفية الاستفادة من هذه الإمكانيات.



يظهر عدد قليل من المتباينات البسيطة أنه يمكن تصميمها طبقاً للحاجة

إنتاج الولايات المتحدة طن/عام	المنتج	الاسم	المجموعات الوظيفية R4,R3,R2,R1
٨,١٠٠,٠٠٠	حقائب البلاستيك لحب الأطفال، القوارير، الأسلاك وغطاء الكابلات	بولي الاثيلين	H,H,H,H
	أدوات المطبخ، العزل (مثل التفلون)	بولي تترافلورو الاثيلين	F,F,F,F
٢,٧٠٠,٠٠٠	السجاجيد (الداخلية والخارجية)، والقوارير	بولي البروبيلين	CH3,H,H,H
٣,٥٠٠,٠٠٠	لفائف البلاستيك، المواسير، اسطوانات الفونوغراف (الحاكي)، خراطيم الحديقة، السبابة الداخلية	بولي كلوريد الفيثيل	Cl,H,H,H
٢,١٠٠,٠٠٠	عوازل، لثك، تغليف	بولي ستيرين	C6H5,H,H,H
٩٢٠,٠٠٠	الفزل، الخيوط، الشعر المستعار مثل الأزلون، والاكربون	بولي (نيتريل الاكربل)	CN,H,H,H
٥٠٠,٠٠٠	اللواسق، الدهانات، الأغذية المنسوجة، الاسطوانات المرنة	بولي فينيل الاستيرك	HCOCH3 H,H,H
	تغليف الأغذية (مثل السلان)	بولي كلوريد الفينيلدين	Cl,Cl,H,H,H
	بدائل الزجاج، كرات البولنج، الدهانات (مثل ليوسيت، ولكن جلاس)	بولي (ميثيل المثاكريلات)	COOCH3, CH3,H,H

* إنتاج ١٩٨٢

جدول (٣ - د - ١) : ألياف المتبلورات تنقل كمود إتشاتية

قوة الشد بالنسبة لوحدة الوزن (١)	قوة الشد (١)	
(١.٠)	(١.٠)	سبيكة ألومنيوم
١٧	٥	حديد (مصحوب)
١٠	٤.٥	بولي (بارا-فينيلين تريفتال أميد) (٦)
١٥	٥.٨	بولي إيثيلين (٦)
٥٠	٢٥	- ألياف السيراميك القصيرة (سيلة)

أ - بالمقارنة بسبيكة الألومنيوم

ب - كفلر

ج - عينات عالية الإجهاد

البورلات المسائلة ومتبلورات البورلات المسائلة

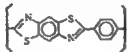
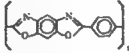

Liquid Crystals and Polymer Liquid Crystals

لقد تطلعت البورلات المسائلة بظهور متميز منذ عقد مضى فقط بالرغم من أنها معروفة منذ أكثر من قرن، وتعمل الآن أجهزة العرض المصنوعة من البورلات المسائلة (LCD) الصناعة الثاقبة في السوق العالمي لأجهزة العرض، ولا يسبقها إلا صناعة أنابيب أشعة المهبط للتلفزيونية. ولا يضاهي أجهزة العرض المصنوعة من البورلات المسائلة شيء آخر بالنسبة للاستهلاك المنخفض للطاقة في عروض المساحات الصغيرة.

والبورلات المسائلة عبارة عن جزيئات عضوية تم تركيبها ليكون لها خواص هندسية أو قطبية أو كلاهما تحدد ترتيباً أحادى أو ثنائى الأبعاد. ولأن هناك بعداً واحداً على الأقل يظل غير منتظم، فإن المادة تظل مائعة غير متماسكة، وتبدو بالتالى مسائلة. ومع ذلك، فإن الخواص الضوئية لهذه المركبات تعطينا دليلاً على درجة تنظيمها (أي تصنيفها) على المستوى الجزيئى. وتتراص الجزيئات الطويلة، النحيلة، شديدة الصلابة مثل ألواح الخشب الساجحة فى النهر (مثل هذا الترتيب أحادى الأبعاد يسمى "الطور النيماتى [الخطى] nematic")، بينما تستطيع الأشكال الأكثر تعقيداً مثل الجزيئات الكبيرة - ولكنها مسطحة - أن تعطى تركيباً طبقياً مثل الألواح

المتعاقبة في قطعة من خشب الألكش (هذا الترتيب ثنائي الأبعاد يسمى للطور السمكتي [الطبقي] smectic). ويتحدد السلوك الفعلي للبلورات السائلة عن طريق التوازن بين تأثير الشكل الجزيئي وتوزيع الشحنة الكهربائية حين يتفاعل هذا الجزيء مع البيئة المحيطة به، ويمكن التكثير في هذا التوازن بواسطة مجال كهربائي صغير، فعملينا وسيلة سريعة للتحويل من سلوك ضوئي إلى آخر (أي من الشفاف إلى المعتم).

ومن الواضح أن تصميم البلورات السائلة مجال بحث متميز ومثير للكيميائيين، حيث أن قدرتهم على تخليق جزيئات جديدة - ذات شكل كروي، أو على شكل عصا، أو في شكل اسطوانة - متضمنة مجموعات وظيفية موضوعة في المكان المرغوب - أمر ضروري للتقدم في هذا المجال. وفي الحقيقة فإن واحدا من أكثر الاتجاهات الواعدة في كيمياء البلورات السائلة هو تطبيق هذه المعرفة في تحضير المتبلورات، ويتيح الجمع بين الترتيب الجزيئي للسائل النيماتى وكيمياء التبلور الفرصة لبناء الترتيب المرغوب في داخل المتبلور، والحصول على تأثيرات هائلة في الخواص الفيزيائية (والضوئية). إن مثل هذا التحكم هو الذى يكمن وراء إنتاج ألوان ذات قوة شد عالية على نحو استثنائى، تستطيع أن تحل محل الحديد الصلب فى منتجات تتراوح بين هياكل الطائرات والملابس الواقية من أضرار.

الجرافيت	صلابة	قوة الشد
كفلاز	(١.٠)	(١.٠)
بولي-(ترفنال أميد بارا الفينيلين)	٦٦ر	٢٠٢٥
 PBT		
بولي-(بنزوبس ثيازول بارا الفينيلين)	٤٣ر	٣
 PBO		
بولي-(بنزوبس اكسازول بارا الفينيلين)	٧٠٧ر	٣
 AB-PBO	٧١ر	٢٠٢٥

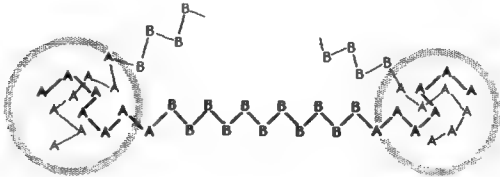
متبلورات تجريبية من البلورات السائلة - مزيد من القوة

المبتلمرات المتكثلة والجوامد ذاتية الترتيب

Block Polymers and Self-Organized Solids

هناك مجال بحثي آخر مكرس للحصول على أنواع جديدة تماما من المواد - يتعلق بالمبتلمرات المتكثلة **block polymers**. وتستغل هذه المبتلمرات حقيقة أن الجزيئات الطويلة ذات التركيب المناسب سوف ترتب نفسها في تجمعات. ويمكن أن تلخذ هذه التجمعات المرتبة شكل كرات، أو طبقات متبادلة، أو شكل عيدين، في نمط مستمر.

ويتكون المبتلمر ذو "التكتل الثلاثي triblock" من مبتلمريند B وA بحيث يكون أحد المبتلمرين B والآخر A. وتصبح المادة الناتجة A-B-A، لها خواص A في طرفيها وخواص B في المنتصف. وإذا تم تصميم B، A كيميائيا بحيث لا يتوافقان مع بعضهما بعضا، فإن كلا من المبتلمرين سوف يتنافر من الآخر. ويمكن أن ينتج عن هذا النزاع الكيميائي جزيء تلف فيه الأطراف A على شكل كرة حتى تتجنب الاتصال بجزيئات B. وتكون النتيجة مبتلمر فيه كرات من جزيئات A موزعة بترتيب منتظم إلى حد كبير في شبكية مستمرة من جزيئات B.



المبتلمرات المتكثلة تستطيع الترتيب ذاتيا

وتظهر مقارنة قوى الشد لنوعين من مبتلمرات المتكثلات الثلاثية التي يمكن صنعها من البوليوتادين (B) والاستيرين (A) فولت هذا التصميم بشكل مثير، ففي وجود سلاسل B تحتوى على ألف وأربعمائة جزيء من B، وسلاسل A تحتوى على مائتين وخمسين جزيئا من A، يصبح للمبتلمر ثلاثى التكتل A-B-A قوة شد مفيدة. وإذا شبك المبتلمران معا في التنظيم ثلاثى التكتل العكسى B-A-B، يصبح المبتلمر عبارة عن سائل سميك القوام، ولا يظهر أى قوة شد حقيقية على الإطلاق. والمبتلمر الأول ABA يمكن تشكيله إلى أى شكل مرغوب تحت درجة حرارة عالية. وحين يتم تبريده إلى درجة حرارة انفرودة، يصبح صلبا وبسلك سلوك المطاط الذى

السلاسل المتشابكة بروابط بيئية. إلا أنه يمكن تسخين هذا المتبلر المتكامل ABA مرة ثانية - بعكس المطاط التقليدي - وإعادة تشكيله. ومثل هذا السلوك اللدن حراريا "ثيرموبلاستي" له تطبيقات عديدة مفيدة.

وهذه - في كل الأحوال هي مجرد البداية، فمن المؤكد أن قدرة المتبلرات المتكاملة على الترتيب ذاتيا في مناطق مجهرية يتراوح حجمها بين عشرة إلى مائة نانومتر، وبشكل مختلف (كرات أو أسعده أو مسطحات)، سوف تمنحنا موكدا بمواد جديدة ذات تركيب مبتكرة في الخواص. ويمكن أن يمنحنا الترتيب الذاتي بتجامة (سلوك فيزيوتروبي: إلى مثقولات طبقا للإجهاد) للخواص الميكانيكية، والضوئية، والكهربية، والمغناطيسية، والاسيائية. وحينما نسلطنا الأنظار في البحوث تحكما في هذه الأبعاد العديدة، سوف تظهر تطبيقات جديدة، وأجهزة جديدة، وصناعات جديدة.

مواد ضوئية مبتكرة Novel Optical Materials

الألياف الضوئية Optical Fibers

مما تم استبدال الألياف المفرغة بالترانزستور في الإلكترونيات الحديثة، فإنه يتم حاليا استبدال أسلاك النحاس بألياف من السيليكا - شبيهة بالشعر الأدمى - لنقل المحادثات الهاتفية والبيانات الرقمية من مكان لآخر. وبدلا من إرسال موجة نبضية من الإلكترونات في سلك النحاس، فإنه يتم إرسال موجة نبضية من الضوء خلال الألياف الشفافة لتوصيل قدر من المعلومات. ولقد كان للتطور الهام الذي جعل هذه التقنية الضوئية ممكنة هو إنتاج ألياف سيليكا شديدة الشفافية من خلال عملية جديدة تعرف بالترسيب الكيميائي للبخار (chemical vapor deposition (CVD). ويتم أساسا حرق مركب السيليكون في تيار من الأكسجين لخلق "مناج" من السيليكا النقية التي تترسب داخل أنبوبة زجاجية، وتصهر الأنبوبة وترسبها من السلوكا، ويتم سحبها لتعطي قتيلا من الألياف الزجاجية مغطى بالسيليكا، يبلغ سمكه حوالي عشر مليمتر الشعر الأدمى. ولقد أدت - في أقل من عقد من الزمان - عملية الترسيب الكيميائي للبخار CVD إلى إمكانية تصنيع أداء الألياف الضوئية بدرجة كبيرة، وتقليل فقدان الضوء من الألياف مئة مرة. بل أن نوعا جديدا من المواد - للزجاج الفلوريدى - قد يؤدي إلى ألياف ذات شفافية أكبر. والزجاجيات الفلوريدية - على النقيض من الزجاجيات التقليدية المكونة من مخاليط من أكسيد الفلز - عبارة عن مخاليط من فلوريدات الفلزات. وعلى الرغم من أن العديد من المشاكل المعالجة مازالت تنتظر الحل، فإن هذه الزجاجيات الجديدة سوف تسمح - من حيث المبدأ - بإرسال إشارة ضوئية عبر المحيط الهادئ دون أية حاجة إلى محطات ترحيل [تقوية].

المحولات الضوئية Optical Switches

بالإضافة إلى دور الكيمياء في تطوير مواد وعملات جديدة للكيف الضوئية، فإن لها أيضا دورا رئيسيا في تخليق المواد للأجهزة الضوئية التي تقوم بتحويل الإشارات الضوئية، وتكبيرها، وتخزينها، والاحتمالات في هذا المجال هائلة، حيث قد يستطيع المحول الضوئي العمل في جزء من مليون مليون جزء من الثانية (بيكوثانية). وتعتمد الأجهزة الضوئية الحالية على نيوبات الليثيوم lithium niobate، وزرنيخيد الجاليوم gallium aluminum arsenide، وكلاهما نتاج جانبي من الصناعات الإلكترونية. وفي اتجاهات جديدة، فإن الجزيئات العضوية المعالونة، والبلورات السائلة، والبولي أسيتيلينات، تستطيع أن تظهر تكثيرات ضوئية مرغوبة بشكل أكبر من تلك الخاصة بنيوبات الليثيوم. واحتمالات الاكتشافات والتطبيقات العملية في هذا المجال عظيمة.

الموصلات الكهربائية المبتكرة Novel Electrical Conductors

أشباه الموصلات Semiconductors

لقد تم تشييد العصر الحديث للامواد خلال حقبة الخمسينات بالتطورات الباهرة التي حققها الفيزيائيون المتخصصون في [فيزياء] الحالة الجامدة، حيث طوروا فهمهم لأمواد أشباه الموصلات النقية بشكل عميق. وكانت هناك تحديات مبكرة للكيميائيين - أيضا - عندما أصبحت الحاجة واضحة للسيليكون والجرمانيوم في الحالة العنصرية على شكل بلورة منفردة، ويمتصوب شوائب منخفض يصل إلى جزء واحد في كل مائة مليون. ولقد تم الحصول بعد ذلك على سلوكيات مشابهة من مركبات تتكون من عنصرين، أحدهما من المجموعة الثالثة للجدول الدوري للعناصر (مثل الجاليوم) والآخر من المجموعة الخامسة (مثل الزرنيخ). وأحد تلك المركبات النموذجية للمجموعتين الثالثة - الخامسة هو مخلوط أنتيمونيد الإنديوم indium antimonide شبه الموصل، الذي أمننا لمدة خمسة عشر علما بأكثر للكشافات المعروفة حساسية لضموء الأشعة تحت الحمراء القريبة [من الأشعة المرئية]. ولقد تم توجيه قدر كبير من الاهتمام - مؤخرا - نحو البلورات المنفردة لمركب المجموعتين الثالثة - الخامسة زرنيخيد الجاليوم المنمى على بلورة تحتية منفردة من فوسفيد الإنديوم، وهو مركب آخر للمجموعتين الثالثة - الخامسة. وقد يوجد هناك ما يقرب من نصف ذبنة [نسبة] من طبقات زرنيخيد الجاليوم تختلف في تركيب الشوائب وسمك الطبقات، وبشكل هذا النوع من المواد الأسلس لأجهزة الليزر وأجهزة العرض الليزرية للاتصالات البصرية طويلة الموجة.

ويستماع مجال المواد المستخدمة في تقنيات أشباه الموصلات بإضم عدد كبير فلكبر من الكيميائيين إلى فريق الفيزيائيين الذين يعملون في هذا المجال. وترأمن، تقريبا، هذا التزايد الملحوظ في مشاركة الكيميائيين مع الاكتشاف الباهر بأن السيليكون اللامتبلر (غير المنتظم في شكل بلوري) يمكنه أن يظهر هو الآخر سلوكا شبه موصل. وحيث أن نظرية الكتب الدراسية - الشائعة، والفالحة للذقية - سلوك أشباه الموصلات تعتمد في الأساس على خواص الجوامد المنتظمة تماما، فإنه لم يمكن التكهّن بمثل أشباه الموصلات غير المتبلرة هذه أو وصفها بسهولة بالنظرية نفسها. وتستخدم الآن لغة الكيمياء ومفاهيمها لشرح هذه المعضلة (مثل الروابط المدلاه في السيليكون اللامتبلر).

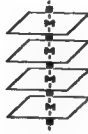
نحن الآن على مشارف عصر جديد في مجال الحالة الجلمدة، وهو مجال سيستمر الفيزيائيون في توسيع نجاحهم فيه بتشخيص الجوامد الجلمدة، لكن الكيميائيين سيلعبون الآن دورا متزايدا الأهمية بسبب اكتشاف عائلات جديدة بالكامل من الجوامد الموصلة للكهرباء - عائلات تستجيب لقدرة الكيميائي على التحكم في تركيبها المحلية وخواصها الجزيئية. وكما سنفى، فإن بعض هذه العائلات الجديدة عبارة عن جوامد غير عضوية، وبعضها عضوية.

المصفوفات [الحزم] للموصلة Conducting Stack

بدأ مجال الموصلات العضوية في أواخر الستينيات وأوائل السبعينيات بتخصير البلورات العضوية الموصلة للكهرباء، ولقد تكونت الأمثلة الأولى بتفاعل مركبات مثل رباعي ثيافولانين (TTF) مع رباعي سيقو كوينو ثنائي الميثان (TCNQ) وكل من هذين الجزيئين مسطح، وهما يتراصان بالتتابع في بلوراهما المختلفة (مثل فيشات البوكرا). و يعتبر التداخل بين جزيئين متجاورين أمرا مألوفا بالنسبة للكيميائيين، حيث يتكون متركّب ذا شحنة كهربية إنتقالية. ويتضمن مثل هذا التداخل دائما مقح للإلكترون، وهو جزيء يمكن إزالة الإلكترونات منه بسهولة، وكذلك مستقبل الإلكترون - وهو جزيء له درجة جذب عالية للإلكترون. ويتم تنفيذ هذين الدورين بواسطة المركبين رباعي ثيافولانين TTF ورباعي سيقو كوينو ثنائي الميثان TCNQ على التوالي، والمفاجأة هنا أن إنتقال الشحنة بين جزيئين متجاورين في هذه الحزمة البلورية يمننا بأقية لسريان التيار أعلى وأسفل الحزمة على إمتداد البلورة.

لقد تكلد حديثا المستقبل الزاهر للمصفوفات الموصلة بالتأليق البارع للموصلات المتبلرة التي لها خواص إنتقال الشحنة. ومن جديد، فإن الجزيئات الكبيرة المسطحة تمدنا بناصر الحزم الموصلة (الدوائر الفلزية الكبيرة metallomacrocycles). ويمكن الابتكار الذكي في ربطها معا بخيط من ذرات الأكسجين المترابطة تساهميا. وتعد حقيقة أن هذا الجزيء الذي تم تصميمه كيميائيا هو - فعلا - موصل كهربي، فتحا هقلا. ومن

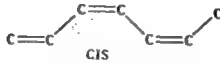
الواضح أنه يمكن استبدال ذرة الفلز، والمجموعات المحيطة بها في الحلقة الفلزية الكبيرة المسطحة، وتغييرها ببداًل كثيرة متنوعة. ويمكن - عندئذ - توصيل هذه الوحدات بذرة مختارة تتخللها بحيث تعطينا الفواصل المرغوبة. وتصبح النتيجة حينئذ متبلر. تتماسك فيه حلقات كبيرة تم اختيارها بعناية، ممسوكة في تحزم [تصنيف] جزئي، تم تويته بصلاية بالروابط التساهمية، وصمم ليؤكد الوظيفة المطلوبة منه.



المثلثات سبائنت - مبروطة في "مصفوفة موصلة"

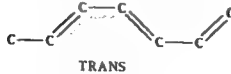
الموصلات العضوية Organic Conductors

البولي أستيلين هو أحد أبسط المتبلرات العضوية، فله هيكل من الكربون ذو روابط أحادية ومزدوجة بالتبادل. ويسمى الكيميائيون هذه الحالة من الترابط "تقتران"، بما يعنى أن الشحنة الكهربائية تكون متحركة على امتداد سلسلة الهيكل بصفة خاصة. ومع ذلك، فقد جاء اكتشاف الخواص الكهربائية غير العادية للبولى استيلينات مفاجأة منذ عدة سنوات. فعندما يتم تعريض مثل هذه المتبلرات لمواد كيميائية مناسبة، مثل الكروم، واليود، وخامس فلوريد الزرنيخ (التي يسميها الفيزيائيون "المواد dopants") فإنها تصبح لامعة مثل الفلزات، كما تظهر موصلية كهربية أعلى من تلك التي تظهرها غازات عديدة (وإن كانت ليست بنفس جودة النحاس حتى الآن).

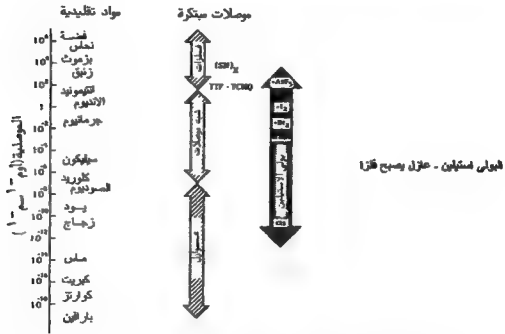


البولى أستيلين - ترتيب مختلف -

وخواص مختلفة



ومن الواضح أن الأبواب مفتوحة الآن، ولأن هناك متبلورات موصلة أخرى تظهر بسرعة، فقد اتضح أن المتبلر بولي (بارا الفينيل) يصبح موصلاً حين يتم تعريضه للكمالويات المناسبة، وكذلك بولي (كبريتيد بارا الفينيل)، والبولي بيرول. ويستطيع متخصصوا الكيمياء العضوية استخدام مهاراتهم الخلاقة لتصميم المركبات التي تجمع بين الموصلية الكهربائية وبين الخصائص المفيدة للمتبلرات، مثل القوة التركيبية، أو اللدونة الحرارية، أو المرونة. ومازالت تجرى دراسة الطرق الكهروكيميائية التي تجعل من الممكن الحصول على خلايا بولي أستيلين كهروضوئية. ونظراً لأنه يمكن تصميم استجابة هذه المتبلرات للضوء لتوائم الطيف الشمسي، فإنها تسلينا الأمل في الحصول على خلايا كهروضوئية عضوية زهيدة الثمن، نستطيع بواسطتها تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء. وتجرى حالياً بحوث مستفيضة من أجل تطوير بطاريات بالقطب متبلرة، خفيفة الوزن، لها كثافة طاقة عالية، ويمكن إعادة شحنها.



الموصلات الفائقة [للتوصيل الكهربى] Superconductors

هناك اكتشاف آخر له نفس أهمية البولي أستيلين، ألا وهو تخليق بلورات أحادية نقية من المتبلر غير العضوي؛ بولي (إينتريد الكبريت) SN_x . ولم تظهر هذه المادة موصلية فائقة فقط بل وجدت أيضاً أنها تصبح فائقة التوصيل (ليس لها أى مقاومة كهربية ملموسة) عند درجة ٠.٣ كلفن! ولقد كان هذا هو أول متبلر تساهمي له موصلية فائقة (سابقاً للبولى أستيلين بأربع أو خمس سنوات)، وهو أيضاً أول متبلر تساهمي مكون من لاقلزات يبدو فائق التوصيل. ولقد فتح ذلك لعلماء الحالة الجادة عالماً كاملاً جديداً من الاحتمالات لمركبات كيميائية قد يكون لها خواص كهربية. واستخدم الكيميائيون - على سبيل المثال - التصميم الحزمي

[المكس] الموصل - والمحتوى على رباعي ثيوفالين TTF الذى ذكر من قبل - لتطوير متبلورات فائقة الموصلية. كما تم تحضير مركب مشابه عن طريق استبدال ذرة الكبريت من كل جزيء من رباعي ثيوفالين TTF بذرة سلفيوم. ويكون هذا الشبيه من السلفيوم - مثل رباعي ثيوفالين TTF - أملاحا موصلة، ولكنه يظهر بالإضافة إلى ذلك خواصا فوق موصلية عند درجات حرارة أعلى من بولى (نيتريد الكبريت) $(SN)_x$.

والمركبات غير العضوية، التى تحتوى على ثلاثة عناصر، هى أيضا مجال للدراسة المنهجية، فلقد اكتشفت مواد فائقة التوصيل عند درجات حرارة عالية نسبيا من بين تلك العنقدة من المركبات الثلاثية والمعروفة بالأطوار الشيفرالية (الموسومة cheveral). وأحد الأمثلة هو مركب [من الرصاص والموليدينيوم والكبريت] $PbMoS_8$ الذى يمكن أن يظل موصلا فائقا فى وجود مجالات مغناطيسية مقدارها عدة آلاف من الجولسات. وهذه خاصية هامة حيث أن تصميم مغناطيسات مدمجة عالية المجال هو أحد أهم التطبيقات للموصلات الفائقة.

ولقد تحقق فى نهاية عام ١٩٨٦ - على أى حال - إنجاز هائل حين وجد أن بعض الجوامد من أكاسيد النحاس تصبح فائقة الموصلية عند درجات حرارة أعلى من ٩٠ كلفن. ولهذه الجوامد طبقات من أكسيد النحاس بها ذرات فلزية متنوعة محصورة بين هذه الطبقات فيما يسمى بالتركيب البلورى الهروفسكىنى *perovskite*. وتركيبها النموذجى [من الإتريوم والباريوم والنحاس والأكسجين] هو $YBa_2Cu_3O_x$ حيث تكون x حوالى ٧، مما يشير إلى وجود تركيبة شبكية منقوصة الأكسجين. إلا أنه يمكن استبدال ذرة الإتريوم بأى ذرة لانتانيد أخرى تقريبا، كما يمكن استبدال ذرة الباريوم جزيئا بذرة الكالسيوم أو الاسترشيوم. وهذه الاستبدالات العديدة لها تأثير بسيط فى درجة الحرارة الحرجة T_c - التى تصبح عندها المادة فائقة التوصيل (وكل هذه المواد لها درجة حرارة حرجة، T_c ، ما بين ٨٥ - ٩٨ كلفن)، ولذلك فإنه يبدو أن السلوك الكهرى هو خاصية لطبقات النحاس والأكسجين منقوصة الأكسجين والمجهدة بالتالى.

والتداعيل لهذا الاكتشاف المميز تريك العقل، فهى تمدنا بموصلية كهربية بدون أى فقد للكهرباء عند درجات حرارة يمكن الحفاظ عليها بسهولة باستخدام مبرد النيتروجين السائل (عدد درجة ٧٧ كلفن) والمقول الثمن. ويجعل ذلك العديد من التطبيقات عملية، فنرلوح من إرسال الطاقة عبر مسافات طويلة، مروراً بدوائر حاسوب [كمبيوتر] مجمعة بشكل أصغر لا يحدها توليد حرارة، إلى قطارات مرفوعة بمغناطيسات فائقة التوصيل لتتحلقها - فعليا - عديم الاحتكاك. وأكثر ما يجذب الانتباه، أنه بعد مرور خمسة وسبعين عاما على اكتشاف الموصلات الفائقة، كانت أعلى درجة حرارة حرجة سجلت ثلاثة وعشرين كلفن فقط. وفى غضون عدة شهور بعد ذلك وصل هذا الرقم إلى مائة كلفن. ونحن نتوقع اكتشاف مواد أخرى سوف ترفع حرارة

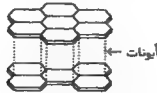
الموصلية الفائقة إلى أعلى، بقدر أكبر نحو درجة حرارة الغرفة. وسوف يكون لمثل هذا التطور آثار هامة على ثقافتنا كذلك التي سببها اكتشاف الترانزستور.

موصلات الحالة الجامدة الأيونية Solid-State Ionic Conductors

المواد الجامدة ذات التركيب الأيونية معروفة الآن بتركيبه الشحنة الأيونية فيها بدرجة مقاربة لتلك الموجودة في السوائل. ولقد أثبت الأبحاث الخاصة بهذه المواد في العقد الأخير إلى استخدامها الآن في أجهزة الذاكرة، وأجهزة العرض، والمجسات الكيميائية، والمحاليل الموصلة كهربيا [الالكتروليتات]، والأكطاب في البطاريات. وبالتالي فإن بيتا - ألومينات الصوديوم يوفر الالكتروليت الصلب الموصل في بطارية الصوديوم/الكبريت.

وعادة ما يكون للجامد الأيوني - مثل كلوريد الصوديوم - تركيب ثابت، ويكون أيضا عازلا كهربيا. ويتم إنتاج الالكتروليتات الصلبة الجديدة بالمعالجة الدقيقة لحبوب البلورات، وبالحيلولة عن الصيغ الكيميائية ذات الأرقام التامة. وفي عملية تسمى الإقحام [بين الطبقات] Intercalation، فإنه يتم إدخال الشحنات بين طبقات الهيكل البلوري ضعيفة الترابط التي تشجع الانتقال المستمر للشحنات، وقد تكون حاملات الشحنة القابلة للحركة أيونات صغيرة مثل أيون الليثيوم أو أيون الهيدروجين. وتغطي المواد ذات التركيب الجزئية الطبقة - مثل الجرافيت - بلورات عتلة [مضيفة] معتزة الاستجابة لهذه المعالجات. وتضع هذه الطريقة للشحنات في مجال ثنائي الأبعاد حيث يمكن أن تكون الحركة عالية بدرجة فريدة. وكثير من هذه التركيبات للطبقة معروفة، ولذا فإن المجال مفتوح أمامنا للتوصل إلى اكتشافات جديدة.

وفي مثال على لهذه الموصلية الأيونية، فإن ثنائي أكسيد الزركون يستخدم كمجس في جهاز تحليل الأكسجين الخاص بنظام التحكم في انبعاثات محرك السيارة. فالموصلية الكهربائية لهذا الجامد تتغير باختلاف محتوى الأكسجين لغازات العادم.



الجرافيت له تركيب طبقي وتستطيع الأيونات أن تتحرك بين الطبقات

المواد اللامركزية Acentric Materials

إن المواد ذات الخواص الاتجاهية (مثل المواد الممتلطيكية، والحديدوكهربية، والكهروحرارية) في حالة تطور نشط، وهي تشمل تنوعا كبيرا من البلورات الأيونية، وأشباه الموصلات، وبلورات الجزيئات العضوية، وكلا التطبيقين للكهربى والبصرى محتمل: مثل أجهزة الذاكرة البصرية، وأجهزة العرض (ساعات اليد الرقمية)، والمكثفات الكهربائية [الصالحة] للاستخدام على مدى حرارى واسع، والكواشف الكهروحرارية (نظم الإنذار من الحريق، والتصوير بالأشعة تحت الحمراء)، والبصريات غير المستقيمة (إنتاج الجيل الثانى من الخلط التناغى والخلط البصرى). ولنضرب مثلا، فإن بولى كلوريد الفينيلدين $[CH_2CHCl]_n$ يغير شكله فى مجال كهربى (له خاصية الكهربائية الضغطية [البيزوكهربية] piezoelectric)، ويستخدم الآن فى الكواشف الصوتية (السونار) والميكروفونات.

الزجاجيات الموصلية Conducting Glasses

يمكن تحضير كل من الزجاج الفلزى والزجاج شبه الموصل بالتجميد السريع لسائل ما، أو بتكثيف الغازات على سطح بارد جدا، أو بزرع الأيونات فى الجولماد المعادية. ولذلك فإنه يمكن تحضير السيليكون للابلورى - شبه الموصل بالتكثيف السريع لتواتج الاتبعث التفريغى المتوهج من خلال السيلين SiH_4 الفلزى. ويمكن تصنيع خلايا شمسية قليلة التكلفة من هذه المواد، يعتمد أدائها بدرجة حساسة على شوائب الهيدروجين المربوطة كيميائيا بذرات السيليكون المستقرة عضوئيا فى الجامد. وتعتبر الزجاجيات غير العضوية، اللافلزية، هامة لألياف الاتصالات الضوئية، وكذلك لتطبيقات دوائر الحالة الجامدة.

مواد الظروف القاسية

Materials for Extreme Conditions

يتحدد الأداء فى مجالات عديدة من التقنيات الحديثة بالمواد المتاحة للإشياء والتركيب. وتعتبر المحركات النفاثة، ومحركات السيارات، والمفاعلات النووية، والمواد الممتلطيكية الهيدروديناميكية، ودروع الحرارة ل سفن الفضاء، أمثلة معاصرة لذلك. والمفاعل الانتماجى الذى نأمل فى التوصل إليه مائل أمامنا. ويمدنا أداء المحرك بحجة مقنعة، فإن أى محرك حرارى - سواء أكان محركا بخاريا، أو آلة احتراق داخلى، أو نفاث، أو محرك صاروخى - يصبح أكثر قوة وكفاءة إذا أمكن زيادة حرارة التشغيل. وعلى ذلك فإن المواد الجديدة التى تمتد بدرجة حرارة التشغيل إلى مدى أوسع، لها أهمية اقتصادية حقيقية.

تقنيات تخليقية جديدة New Synthetic Techniques

هناك عدد من الطرق التخليقية الراضة لإنتاج مواد جديدة مقاومة للحرارة، ومن بينها ترريع الأيونات، والتخليق الاشتعالي، والانتصار المرتفع، والترسب بالشعاع الجزئي فوق سطح متبلور (epitaxy)، وترسب الغاز الكيميائي من تبيات ترفيى متوهج (البلازما). ولقد أمتنا تقنيات الليزر - حديثاً - بطرق تخليق غير عادية. فيستطيع شعاع ليزر نبضي، له قوة عالية، مركز على سطح صلب، أن يصيب درجة حرارة موضعية عالية جدا (حتى عشرة آلاف كلفن) لفترة قصيرة جدا (أقل من مائة نانوثانية). وتستطيع هذه النبضات قصيرة الحياة، عالية الحرارة، أن تسبب تغييرات فيزيائية وكيميائية هامة، وتحلل السطح، وتكون سبائك على السطح، وأن تحفز تفاعلات كيميائية معينة حين تقتصر بترسب البخار. وتترك كل من هذه الطرق فى القدرة على تكوين مركبات غير ثابتة من وجهة نظر الديناميكية الحرارية، ولها صفات خاصة "مجمدة فيها" (والماس مثال لذلك، فهذا الحجر الكريمة الفالى الثمن، يكتسب قيمته من جماله الأخاذ، وصلابته المتناهية، على الرغم من أنه غير ثابت من وجهة نظر الديناميكا الحرارية بالمقارنة بالجراثيت تحت الظروف العادية).

بعض الأمثلة - الحقيقية والمتصورة

Some Examples - Real and Projected

هناك مثالان من المواد (عالية الحرارة) "المثيرة" تم تطويرهما حديثاً: نيتريد السيليكون Si_3N_4 ، وسيليسيد التنجستون، WSi_2 ، ولكليهما أهمية تقنية فى صناعة أشباه الموصلات. ويمكن للأول، نيتريد السيليكون Si_3N_4 ، أن يكون طبقة عازلة فعالة - حتى لو بلغ سمكها أقل من ٠.٢ ميكرونا. بينما يكون الثانى، سيليسيد التنجستون WSi_2 ، رابطة توصيل قليلة المقاومة فى الدوائر الكهربية الدقيقة. وتسمح طرق ترسب البلازما التخليقية بتحكم كلف لترسب هذه المواد عالية الحرارة على طبقة سفلية أقل مقاومة للحرارة، ومثبتة عند درجات حرارة أقل كثيراً (عادة أقل من ٧٠٠ كلفن). وعلى ذلك فإن المادة المقاومة للحرارة يمكن ترسيبها بدون إضرار بالخواص الكهربية المرغوبة للمادة المترسب عليها [للمادة السفلية].

إن المتغيرات تقدم لنا طريقاً واعداً آخر للحصول على الخزفيات [المواد السيراميكية] "عالية التقنية". فيمكن تشكيل المتبلورات الحلوية على السيليكون إلى أى شكل مطلوب، ويمكن تحويلها عندئذ بالتسخين إلى جوامد كاربيد السيليكون أو نيتريد السيليكون التى تحتفظ بالأشكال المرغوبة. وتجعل هذه التطورات الحديثة فى تخليق الخزفيات وتصنيعها - هى وغيرها - من المعقول أن نتوقع مستقبلاً تركيب محرك احتراق داخلى بالكامل من الخزفيات.

الخلاصة

سوف يأتي التحديان التاليان بتغيرات عديدة في المواد التي نستخدمها، ونتركبها، ونسكن فيها، ومنتقل بواسطتها؛ وكذلك في المواد المستخدمة في حيلتنا اليومية. وسوف تنشأ صناعات جديدة — مثلما أدت المتغيرات إلى الألياف الصناعية، كما أدى التوفيق إلى التلفزيون، ومثلما أدت تشابه الموصلات إلى الكمبيوتر. وسوف تستخدم الفلزات بدرجة أقل، حيث أن المواد المصممة لاستخدامات خاصة تفوقها في أدائها التقني. وتزدى قدرة الكيميائيين على تنفيذ هذه التصميمات - والتحكم بالتالي في خواص المواد الجديدة - إلى تزايد دورهم في هذه المجالات. وسوف يعتمد هذا التحكم - في النهاية - على فهم التركيب، والترايب، وهندسة المواد على المستوى الذري/الجزيئي - وهي الأرضية المألوفة للكيميائي.

ويستمد ما نستطيع أن نصنعه بهذا القهم - إذن - على مايمكننا تنفيذه، والتخليق - مرة ثانية - هو جعبة الكيميائي، ولهذا السبب فإن الصناعات التي تعتمد على استخدام مواد جديدة تبحث عن كيميائيين ناجحين في مطلع الشباب لينضموا إلى فرقهم العلمية. ولهذا السبب فإن عددا أكبر من الكيميائيين تجتنبهم البحوث في علوم المواد.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

"The Organic Solid State" by D.O. Cowan and F.M. Wiygul, vol. 64, pp. 28-45, July 21, 1986.

"Solid Ionic Conductors" by D.F. Shriver and G.C. Farrington, vol. 63, pp. 42-53, May 20, 1985.

"Liquid Crystals, A Colorful State of Matter" by G.H. Brown and P.P. Crooker, vol. 61, pp. 24-37, Jan. 31, 1984.

"Conducting Polymers R & D Continues to Grow" (C.&E.N. staff), vol. 60, pp. 29-33, Apr. 19, 1982.

Science

"A Chemical Route to Advanced Ceramics" Science staff article, vol. 233, pp. 1-132, July 4, 1986.

"Optical Activity and Ferroelectricity in Liquid Crystals" by J.W. Goodby, vol. 231, pp. 350-355, Jan. 24, 1986.

"Electroactive Polymers and Macromolecular Electronics" by C.E.D. Chidsey and R.W. Murray, vol. 231, pp. 25-31, Jan. 3, 1986.

Scientific American

"Materials for Information and Communication" by J.S. Mayo, vol. 255, pp. 58-65, Oct. 1986.

"Materials for Aerospace" by M.A. Steinberg, vol. 255, pp. 66-91, October 1986.

"Materials for Ground Transportation" by W.D. Compton and N.A. Gjostein, vol. 255, pp. 92-101, October 1986.

"Advanced Metals" by B.H. Kear, vol. 255, pp. 158-167, October 1986.

"Advanced Polymers" by E. Baer, vol. 255, pp. 178-91, October 1986.

Chem Matters

"Polymers" pp. 4-7, April 1986.

"Polysaccharides" pp. 12-14, April 1986.

"Silly Putty" pp. 15-17, April 1986.

"Liquid Crystal Displays" pp. 10-11, April 1984.

"Liquid Crystals" pp. 8-11, December 1983.

لدغة الثعبان - Rx

Rx-Snake bite

هل هناك من يعانى من ارتفاع فى ضغط الدم؟ لعلك ترغب فى جرعه من سم الثعبان؟ نعم هذا حقيقى! فقد يجد الذين يعانون من ارتفاع الضغط علاجهم فى المستقل من هذا المصدر غير المتوقع، وكذلك من تلك البحوث الدؤوبة فى الكيمياء والفسيولوجيا.

لقد بدأت هذه القصة منذ ثلاثين عاما، حين اكتشف العلماء الآلية الكيميائية التى يرتفع بها ضغط الدم فى الإنسان. فقد عزلت التقنيات الكيميائية مادتين وثيقتى الصلة ببعضهما بعضا: تجيوتنسين (angiotensin)، (I)، وتجيوتنسين. (II) وفى كيمياء جسم الإنسان فإن المركب تجيوتنسين (II) ينتج من المركب تجيوتنسين (I) بمعالجة إنزيم معين هو إنزيم محول الانجيوتنسين (ACE). وعلى الرغم من أن المركب (I) ليس له تأثير فسيولوجى، إلا أن تفاعله قد أفتح المركب تجيوتنسين (II) أكثر المواد المعروفة فاعلية لرفع ضغط الدم. ولذلك فإن المركب (I) معنا بخران يمكن تصنيع المركب (II) منه طبقا للحاجة للحفاظ على مستوى ضغط الدم الطبيعى، وهو تحول يتم التحكم فيه بإنزيم محول الانجيوتنسين ACE.



وليس مثيرا للدهشة أن تمدنا الطبيعة أيضا بمادة لخفض ضغط الدم، وتسمى هذه المادة براديكينين bradykinin، التى يبدو أنها تقوم - إلى جانب المركب تجيوتنسين (II) - باستكمال آلية التحكم. فارتفاع الضغط حين يكون منخفضا جدا، يتم تخليق بعض تجيوتنسين (II) باستخدام إنزيم محول الانجيوتنسين ACE، ولخفض ضغط الدم حين يكون مرتفعا جدا، فإن رخة من الراديكينين سوف تقوم بالمهمة.

وفى خلال عقد الستينيات، عكفت مجموعة من العلماء البرازيليين على دراسة كيف ينجح ثعبان مموت - مثل حنش الجحور الجنوب أمريكى - فى شل حركة غريسته. ولقد تبين أن سم هذا الثعبان يحتوى على بعض المواد التى يمكن أن تسبب هبوطا حادا فى ضغط دم الغريسة. وأظهرت بحوث الكيمياء الحيوية أن مواد هذه الثعابين تعمل عن طريق إثارة وتحفيز البراديكينين، ولذلك فقد سميت 'عوامل تعجيل [تشبيط] البراديكينين bradykinin potentiating factors (BPF). وقام الكيميائيون مرة ثانية بالجزء المنوط بهم فاستخلصوا عوامل تعجيل البراديكينين BPF من سم حنش الجحور وقاموا بتفكيكها وتحديد مركبات عديدة قامت بهذا التشل. وأظهر التحليل للكيمياء أنها بيبتيديات peptides نوعية.

ولقد بدأ الفصل التالى من هذه القصة حين تم تنقية إنزيم محول الأنجيوتنسين، ACE، وتشخيصه. وقد فتح ذلك الفصل لفهم كيفية قلم 'عوامل تعجيل البراديكينين BPF' الموجودة فى سم الثعبان بإدء وظيفتها، حيث تحول بعض البيبتيديات الموجودة فى عوامل تعجيل البراديكينين BPF* دون تدخل 'إنزيم محول الأنجيوتنسين' ACE فى إنتاج مركب أنجيوتنسين II. وحينئذ - ولدهشتنا - تبين أن إنزيم محول الأنجيوتنسين ACE قد استمد جزءا من وظيفته للتحكمية من قدرته على تثبيط مركب البراديكينين. إن حنش الجحور اللتيم - مدركا ذلك - يعطى بعض البيبتيديات فى سمه لحماية البراديكينين من التثبيط! وعلى ذلك فإن بيبتيديات 'عوامل تعجيل البراديكينين' BPF تصاب الجسم قدرته على استخدام إنزيم محول الأنجيوتنسين ACE، إما برفع ضغط الدم بنتاج أنجيوتنسين (II)، أو بتلطيف عملية الخفض التى تقوم بها مادة التحكم الخاصة به؛ البراديكينين.

وبهذا الفهم، بدأت فرق من علماء البيولوجيا والكيمياء حديثا فى معالجة منهجية لقضية ارتفاع ضغط الدم. وهى أحد أكثر أسباب الوفيات القتالتية فى عالمنا المجهد. وقاموا بتحضير سلسلة من البيبتيديات على نمط تلك التى وجدت فى سم الثعبان إلا أنها مصممة للاستخدام العلاجى. وجاء النجاح مع تحضير مركب كابتوبريل captopril، فهو يعمل كمثبط لإنزيم الأنجيوتنسين ACE، ولقد أظهرت التجارب الاكلينيكية قدرته على تخفيض ضغط الدم المرتفع بشكل غير عادى. ولاعجب أن تضع مهنة الطب آمالا عراضا على مثبطات إنزيم محول الأنجيوتنسين ACE لمعالجة هذا العالم المرتفع الضغط.

٣-٥ صحة أفضل

Better Health

فى العقد التالى، سوف تساهم الكيمياء فى حل بعض من أهم مشكل علوم الحياة (البيولوجيا) المعاصرة. إن جميع عمليات الحياة يتم تنظيمها بالتفاعل الكيميائى بين جزيئات ضخمة، وجزيئات أصغر منها ذات أنواع تركيبية متباينة. وفى النهاية، فإن قدرتنا على التحكم فى الأحداث البيولوجية المعقدة، سوف تعتمد على فهمنا لما يحدث على المستوى الجزيئى، ولذلك فإن الكيمياء فى موضع يمكنها من تقديم إسهامات بعيدة المدى للفسيولوجيا والطب.

وتبين المناقشات التالية، كيف أدى التقدم فى المعارف والتقنيات الكيميائية إلى اكتشاف أدوية جديدة، ومحسنة، وإلى اكتشاف عقاقير علاجية فى السنوات الأخيرة، كما تشير إلى المجالات المتوقع أن يحدث فيها تطوير سريع فى المستقبل.

تطورات علمية ملحوظة فى السنوات الخمس عشرة الأخيرة

Notable Scientific Advances During the Last 15 Years

لقد حدثت تغيرات هامة فى السنوات الأخيرة فى الطرق المستخدمة لاكتشاف مركبات طبية جديدة. كما حدث تقدم ملحوظ فى فهم كيفية تحكم التفاعلات الكيميائية فى العمليات البيولوجية وتنظيمها. ويؤدى مثل هذا الفهم للأكلية الكيميائية لتأثير الدواء إلى التوجه المنطقى لاكتشاف طرق علاج جديدة لتحل محل عمليات المسح [والانتقاء] التقليدية من خلال التجربة والخطأ. وهناك جبهتان همتان تستحق أن نعرض لهما: وهما مثبطات الإنزيم، والمثبطات [الأعضاء الحسية].

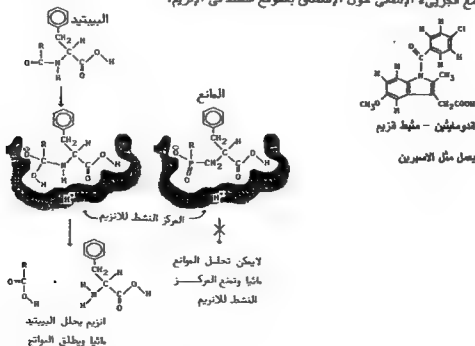
مثبطات الإنزيم Enzyme Inhibitors

الإنزيمات هي حفازات قوية، تعمل بطرق خاصة جداً. فهي تساعد فى أغلب التحولات الكيميائية فى الحياة، بما فيها إنتاج الرسل الكيميائية التى تنظم عمليات الجسم. وتسمى هذه الرسل الهرمونات والمرسلات

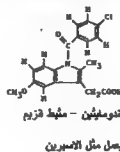
العصبية. وتعمل الهرمونات - في الحيوانات - في الدم، بينما تعمل المرسلات العصبية في الأماكن التي تقع بين الخلايا العصبية. وتعمل كل من الهرمونات والمرسلات العصبية على بعث رسائل في كل أنحاء الجسم لبدء الكيمياء للعديد من العمليات التي تحدث في الجسم، مثل تقلص العضلات، وإفراز الأدرينالين. وأحد الطرق للتأثير في هذه الرسل، وبالتالي في العمليات التي تتحكم فيها، هو التأثير في الإنزيمات التي تنتج هذه الرسل.

وتسمى المادة التي تتدخل في تأثير الإنزيم "مثبط الإنزيم". ونحن نطلع الآن خطوات واسعة نحو تصميم مركبات تثبط الإنزيمات لأن فهمنا للإنزيمات قد وصل إلى المستوى الجزيئي. وقد كان لتحديد التركيبات الجزيئية - من خلال الدراسات البلورية بواسطة الأشعة السينية عالية التشتت المعضدة بالحاسوب [الكيميوتر] - أهمية خاصة. كما كان دمج المعارف عن كيفية تعجيل الإنزيمات للتفاعلات الكيميائية مع المعارف الخاصة باللفاف البروتينات حول نفسها (التركيب الثلاثي tertiary structure) مثمرا.

وهناك طريقتان لتصميم مثبطات الإنزيم تجرى متتابعتهما الآن؛ تعتمد إحداها على الاعتقاد بأن الإنزيمات تعمل بتثبيت شكل انتقالي أو بيني للجزيء المتفاعل، إذ يتم تصميم مركب ليحاكي هذا التركيب الانتقالي وتخليقه. ونظرا لأن المركب المحاكى يشبه المركب الانتقالي، فإنه يستطيع احتلال المواقع النشطة في الإنزيم وبالتالي يمنع تأثيره العادي. وتسمى هذه المركبات "بالمواقع blockers". وهي تعمل عن طريق التنافس بنجاح مع الجزيء الانتقالي حول الإلتصاق بالموقع النشط في الإنزيم.



حالة الانتقالية لمثبط الإنزيم لتحلل الببتيد



وتتضمن الطريقة التقنية - هي الأخرى - مركبا مصمما ليناسب المنطقة النشطة للإنزيم. ويتم - هذه المرة - تصميم المركب بحيث يتفاعل مع الإنزيم ليوقف نشاطه بشكل دائم. ويطلق على هذه المثبطات "الانتحارية" أو "المتعمدة على الألية"، وهي تعمل عن طريق تعويق الإنزيم.

لقد تم تصميم مثبطات الإنزيم، وأظهرت فاعليتها في علاج ارتفاع ضغط الدم، وتصلب الشرايين، وداء الربو مما يعد دليلا على استخداماتها الناجحة في العلاج. والاسبيرين مثل شائع، فالمعروف الآن أنه يعمل بتثبيط إنزيم سيكلوأكسجيناز cyclooxygenase ونتيجة لهذا الفهم، فقد تم تحضير عائلة كاملة من مثبطات السيكلوأكسجيناز، مثل الإندوميثاسين indomethacin، ووجدت أنها فعالة طبيا في منع الألم وتخفيف الورم.

المتقبلات Receptors

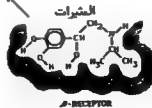
هناك مجال بحث آخر مشابه يتعلق بما يسمى "المتقبلات"، وهذه الجزيئات الكبيرة مرتبطة باستثارة العمليات البيولوجية، وفيما يبدو فإنها لا تستطيع أداء وظيفتها حتى يتم تنشيطها بهرموناتها المناسبة. وهي تتعرف حينئذ على الجزيئات النشطة بيولوجيا وترتبط بها، مما يؤدي إلى تحفيز التفاعلات مع هذه الجزيئات والتحكم فيها، حيث يتم "الإمساك" بها بواسطة المتقبلات بطريقة استرجاعية.

وحتى وقت قريب، درست المتقبلات بطرق غير مباشرة فقط. ولقد تم إختبار العديد من المركبات لمعرفة قدرتها على تنشيط العمليات البيولوجية أو منعها. واستخلصت الاستنتاجات حينئذ حول الخصائص البنائية المطلوبة في الجزيء لإيلائه متقبل معين. وعلى مدى السنوات العشر - إلى السنوات الخمس عشرة الأخيرة، تم تطوير طرق أكثر قوة - باستخدام الجزيئات المشعة - التي تسمح بتقييم أسهل للمتطلبات البنائية لربط المتقبلات. وبالإضافة إلى ذلك، فقد كانت الطرق الفيزيوكيميائية (الرنين النووي المغناطيسي، والتحليل الطيفي) مفيدة في فصل جزيئات المتقبل وتشخيصها. ولقد تم تعريف نوعين من العوامل التي ترتبط بالمتقبلات، تسمى المثبريات والمضادات. والمثبريات agonists مركبات تثير استجابة بيولوجية، وتشمل الهرمونات الطبيعية، والمرسلات العصبية، بالإضافة إلى الأدوية التي تم تخليقها بواسطة الكيميائيين. وعلى الصعيد الآخر، فإن المضادات antagonists هي مركبات توقف الاستجابات البيولوجية عن طريق الارتباط بمتقبل فتمنع بذلك المثبر من الارتباط والقيام بوظيفته.

وتستطيع بعض نواقل الكيمياء الارتباط بأكثر من نوع واحد من المتقبلات، وهي بذلك تشارك في أكثر من نوع من التفاعلات البيولوجية. وعلى سبيل المثال، فإن الهيستامين يبدأ في إثارة تفاعلات الحساسية بالارتباط مع متقبل يرمز له H_1 ، إلا أنه يساعد على إفراز الحمض المعدى في المعدة وذلك بتنشيط ما يسمى بالمتقبل H_2 . ويسبب الحمض المعدى الزائد عن الحد تلفا شديدا لبطانة [جدار] المعدة، وتنتج عنه القرحة.

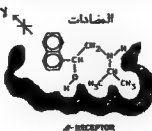
ولكن تم اكتشاف دواء يعمل كمضاد للمنبط H_2 على وجه الخصوص. ويتم هذا الدواء - المسمى سيمتدين - بالارتباط بمنبطل H_2 وإيقاعه منتجا حمضا معديا بكمية أقل، ومسببا راحة كبيرة للمريض.

استجابة كيميوية



لانتج المضادات الهيوية استجابة وانكها ترتبط بمنبطل وتمنع وصوله إلى المنور.

لا استجابة كيميوية



نوعان من ارتباط الأوية بالمستقبلات

ولقد ظهر أن نورينفرين Norepinephrine - الرسول الكيميائي لذلك الجزء من الجهاز العصبي الذي يتحكم في سريان الإدرينالين - يرتبط مع أربعة أنواع على الأقل من المستقبلات المعلونة في أنواع عديدة من الاستجابات البيولوجية. وقد أثبتت المركبات التي تعمل كمضادات نوعية أهميتها فعلا في معالجة لأمراض الأوعية القلبية، والمرطبان، واضطرابات الجهاز العصبي المركزي، واضطرابات الخند الصماء.



سيمتدين - يتمك في قرحة المعدة

وهذه الموضوعات - تثبيط الإنزيم ووظيفته المنقبّل - لها تطبيقات واسعة. وسوف تظهر هذه الموضوعات المرة تلو المرة فيما نحن نتجّه الآن نحو أمثلة توضح مدى التقدم الكيميائي الذي تم تحقيقه في السنوات الأخيرة في تطوير عوامل علاجية جديدة.

Antibiotic Research المضادات الحيوية

Antibacterials المضادات البكتيرية

قبل نشوب الحرب العالمية الثانية، كانت أميدت السلفون Sulfonamides هي العوامل الوحيدة الفعالة المتوفرة المضادة للبكتيريا. وفي خلال الحرب العالمية الثانية وبمدها، كان لبحوث المضادات الحيوية تأثير رئيسي في خفض معدلات المرض في كل من الإنسان والحيوان.

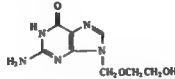
وخلال الفترة من عام ١٩٤٥ إلى عام ١٩٦٥، استخدمت مركبات البنسلين على نطاق واسع، كما تم اكتشاف السيفالوسبورينات cephalosporins (مجموعة من الفطريات المضادة للبكتيريا). ولقد تم استخدام مركبات التتراسيكلين tetracyclines، والكلوروليفينيكول chloramphenicol، والإثروميسين erythromycin، وجليكوسيدات الأمين aminoglycosides في علاج الأمراض المعدية. واكتشفت أيضا - إلى جانب المضادات الحيوية التي يتم الحصول عليها بالتخمير - مضادات البكتيريا التي صنعها الإنسان مثل حمض الناليديكسك nalidixic، ومركبات النيتروغوران nitrofurans. كما بذل خلال العشرين عاما الماضية الكثير من الجهد لتوسيع مجال المضادات الحيوية المتوفرة، وزيادة فاعليتها وأمانها، مما يتطلب التعرف على نواتج تخمر جديدة، وإجراء تغييرات كيميائية لتحسين النواتج الطبيعية التي لا تعتبر مثالية وتحتاج إلى تعديل (شبه التخليق)، بالإضافة إلى إدخال أنواع تركيبية جديدة عن طريق التحضير. وتتضمن أنواع البنسلين الأحدث، شبه المخلقة، عوامل ليست نشطة ضد البكتيريا للشعاع فقط، بل فعالة أيضا في مقاومة مجموعة السودوموناس pseudomonas من البكتيريا التي تمثل مشكلة متزايدة في بيئة المستشفيات. ولقد تم تعديل السيفالوسبورينات البدائية بنجاح لتمننا بمركبات جديدة لها فوعد متباعدة مشهودة، وفاعلية عالية مقرونة بأمان متزايد.

ولقد ركز الكثير من الجهد المبذول في بحوث المضادات الحيوية في مشكلة تطوير المقاومة، خاصة في بيئة المستشفيات. ولسوء الحظ فإن المضادات الحيوية قد تصبح غير فعالة حين تستطيع البكتيريا تقوية مقاومتها لها بمرور الوقت. فعلى سبيل المثال، تستطيع أنواع معينة من البكتيريا أن تكتسب القدرة على إنتاج إنزيمات تقوم بوقف نشاط المضاد الحيوى. ولقد حدث تقدم في تصميم المثبطات وتخليقها لإبطال مفعول هذه الإنزيمات البكتيرية. وهناك بكتيريا أخرى قد تصبح مقاومة للمضادات الحيوية بمنعها للعامل المضاد للبكتيريا من دخول الخلية البكتيرية. وهنا، مرة ثانية، حدث بعض التقدم بواسطة كل من التعديلات شبه التخليقية واكتشاف عوامل جديدة.

مضادات الفيروسات Antivirals

الفيروسات هي أصغر الكائنات الحية المسببة للمدى. وعلى الرغم من أن العلاج الكيميائي المضاد للفيروسات ما زال في مراحله الأولية بالمقارنة بالعلاج بالمضادات البكتيرية، إلا أن بعض الإنجازات قد تحققت. ولاحتوى الفيروسات على الكثير من المعلومات الجينية [الوراثية]، ولذلك فهي لا تظهر إلا بعض الخطوات الكيموحيوية الفريدة التي يمكن أن تكون أهدافا لوسيط كيميائي. وتستولى الفيروسات على خلايا العائل وتسيطر عليها حتى تستطيع أن تحيا وتتكاثر، ويعنى ذلك - لسوء الحظ - أن أغلب الخطوات في

البيولوجيا الفيروسية متطابقة مع العقل التثني، أو قريبة الشبه منه. ومن ثم فإنه يصعب مهاجمة الفيروس بواسطة العلاج الكيميائي بدون تعريض العقل أيضا للخطر. وحتى يمكن اكتشاف وسيط كيميائي علاجي لمن، فإنه من الضروري تعيين مسار كيميائي حيوي بحيث يكون فريدا بالنسبة للخلية المصابة بالفيروس. وتمثل إنزيمات بوليميراز حمض الخلية النووي "كنا DNA" الفيروس مثل هذا الهدف، فهذه الإنزيمات مشاركة في تحضير الأحماض النووية الفيروسية. وهناك أمثلة معروفة من المركبات التي تصل كمثبطات لبوليميراز الفيروس، إلا أن هذه المركبات غالبا لا تكون مناسبة إلا للاستخدامات الموضعية. فكون عقار اسيكلووير Acyclovir المضاد للقوباء فعلا إما في حالة استخدامه موضعيا، أو بعد تمليعه عن طريق الدم، أو بالحقن الوريدي. ويعزى أمثله النسبي في الواقع إلى أن الإنزيمات الخلوية لا تعبره انتباها تحت الظروف العادية، ولكن في وجود بعض الإنزيمات الفيروسية، يتحول اسيكلووير إلى عقار يمنع تحضير حمض الخلية النووي "كنا DNA" بواسطة الفيروس.



اسيكلووير - عقار فعال ضد القوباء

أمراض الأوعية الدموية في القلب

Cardiovascular Disease

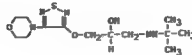
تعتبر أمراض القلب والأوعية الدموية السبب الرئيسي حاليا لحدوث الوفيات في الولايات المتحدة الأمريكية. ولذلك فإن ارتفاع ضغط الدم، وارتفاع مستويات الكوليسترول، قد أصبحا موضوع بحث مكثف.

ارتفاع ضغط الدم

انخفضت معدلات الوفيات الناجمة عن أمراض القلب المزمنة في الولايات المتحدة الأمريكية بنسبة ٢٠٪ بين عامي ١٩٦٨ و ١٩٧٨. ومما لا شك فيه أن التحسن في التحكم في الارتفاع الشديد - أو المعتدل - في ضغط الدم قد ساهم في حدوث هذا الانخفاض في الولايات المتحدة الأمريكية.

ولقد كان المعتقد البدائية لارتفاع ضغط الدم آثار جانبية خطيرة، حتى أنها لم تكن تستخدم إلا حين يصل ضغط الدم إلى مستويات تشكل تهديدا للحياة. أما الآن فتستخدم بكثافة أنواع عديدة من العوامل المضادة لضغط الدم المرتفع لعلاج ارتفاع ضغط الدم البسيط والمعتدل، ويقلل من الآثار السلبية.

والأدرينالين هرمون ينشط حركة الأعصاب الذاتية، بما فيها تلك التي تحافظ على ضخ القلب للدم. ويتم تنظيم إفرازه عن طريق مغسلي بالجهاز العصبي الأدرينرجي. وبينما يبقى السبب في ارتفاع ضغط الدم المتكرر مجهولا، إلا أنه من المعروف منذ فترة طويلة أن الجهاز العصبي الأدرينرجي ورسوله الكيميائي - نوربينفرين norepinephrine - يلعبان دورا رئيسيا في تنظيم ضغط الدم ووظائف القلب. وعلى مر السنين، زود الكيميائيون الأطباء بالكثير من مضادات ارتفاع ضغط الدم المفيدة والتي تؤثر في نشاط النظام الأدرينرجي. والمعروف أن مركب α - مثيل دوبا Methyldopa - α العظيم الفاعلية في علاج ارتفاع ضغط الدم، يعمل داخل الجهاز العصبي المركزي بواسطة مثيل لدرينرجي. ولقد أثبتت المعرفة بأن النوربينفرين يؤثر في العديد من الأنواع الفرعية المختلفة من المستقبلات، تصميم مركبات تخفض ضغط الدم بأليات مختلفة. وهناك مركبان يستخدمان بكثرة ويمنعان تأثير النوربينفرين هما التيمولول Timolol والبروبوتولول Propranolol. وهما يوفران علاجا فعالا لبعض اضطرابات القلب، كما أظهرنا أيضا أنهما يقللان من خطر الوفاة، وتكرار حدوث الأزمة القلبية [الذبحة الصدرية]. كما أصبح التيمولول أيضا هو العلاج الرئيسي للجلوكوما - وهو مرض يصيب العين.



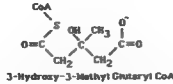
تيمولول جيد للذبحة الصدرية والجلوكوما

هناك نوعان آخران من المركبات المضادة لارتفاع ضغط الدم يشمان "محوطات" كالكسيوم calcium channel blockers " (وهي فعالة أيضا ضد الأزمة القلبية والذبحة الصدرية)، وما يسمى بمثبطات إيزيم محول الأكيوبوتسين مثقلة في كابنوبريل Captopril، وإيلابريل Enalapril. وهما يعملان أيضا أملا كبيرا في علاج قصور القلب.

واكتشف الكيمائيون العاملون مع البيولوجيين - حديثا جدا - مجموعة من البيبتيدات التي يتم إفرازها في القلب وتعرفوا عليها، وقاموا بتخليقها. ولقد سميت هذه البيبتيدات (عوامل أنجن القلب الصوديومية). ويتم فحص خواصها البيولوجية الآن لتحديد فوائدها المحتملة في خلق عوامل علاجية جديدة. ونحن نعرف مسبقا أن هذه المركبات تقوم بزيادة إفراز البول لاسترخاء الأوعية الدموية، وتخفيض ضغط الدم.

تصلب الشرايين Atherosclerosis

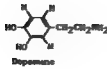
والتهديد الثاني الرئيسى للأوعية الدموية هو ارتفاع الكوليستيرول فى الدم بشكل غير مناسب، ولقد جرت بحوث مكثفة لسنوات طويلة من أجل الحصول على عقاقير آمنة وفعالة تؤدي إلى خفض مستويات الكوليستيرول إلى المستويات الطبيعية، وذلك إما بمنع تخليق الكوليستيرول فى الجسم، أو بالعمل على تكسيره. وإنزيم HMGCoA المختزل [ريدكتاز] هو إنزيم حاسم فى الخطوات المؤدية إلى تكوين الكوليستيرول بواسطة الكبد. وقد أمكن توفير العلاج الفعال لارتفاع الكوليستيرول لأول مرة بواسطة مثبط إنزيم جديد ومثير، يعمل على MHGCoA ريدكتاز.



إنزيم حاسم فى تكوين الكوليستيرول

فشل القلب Heart Failure

على مدى القرنين الأخيرين، بقى زهر الكششابين [الدجيبتال digitalis] دواء محورياً فى علاج قصور القلب على الرغم من آثاره الجانبية الخطيرة. وما زالت البحوث مستمرة للحصول على مواد أقل منه سمية بينما تعين أيضاً عضلات القلب الضعيفة على أداء وظيفتها. والبديل الذى تم بحثه باستفاضة كان من خلال زيادة معدلات أدنوسين أحادى الفوسفات الحلقى (cyclic adenosine monophosphate (cAMP)، الذى ينشط انقباض القلب. ويمكن الحصول على الزيادة فى مستويات أدنوسين أحادى الفوسفات الحلقى (cAMP) فى الخلايا مباشرة بواسطة مواد مثل البرينالترولolprenal, الدوبامين dopamine، والدوبوتامين dobutamine، أو بطريق غير مباشر بالكافيين caffeine، أو الثيوفيللين theophylline، الذى يوقف الإنزيم المسئول عن تثبيط نشاط أدنوسين أحادى الفوسفات الحلقى cAMP وهو فوسفو داي إسترز (POE).

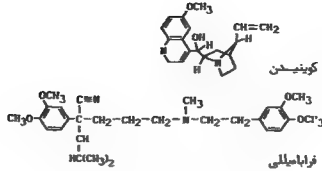


امانة القلب الضعيف

فى خلال السنوات العشر الأخيرة، تم استبدال العلاج التقليدى لصور القلب المعقن باستخدام الديقيتاليس Digitalis ومستكرات البول - أو تعصيده - بالأدوية التى ليس لها تأثير مباشر فى القلب، إلا أنها تزيد من كفاءة ضخ القلب للدم عن طريق تمديد الأوعية الدموية أو توسيعها. ومن المتوقع أن يكون لهذه الموسعات للأوعية الدموية (مثل كابتوبريل والاينالابريل السابق ذكرهما) تأثير محسوس فى علاج فشل القلب المتضخم خلال العقد التالى.

إختلال نبضات القلب Arrhythmia

أحد علل القلب للشاعة الأخرى هى عدم الانتظام فى قوة نبضة القلب وإيقاعها، وهناك عقاران من الأدوية للشاعة المستخدم المضادة لاختلال ضربات القلب فى الوقت الحاضر؛ هما كوينيدين quinidine وديجيتاليس، ويرجع أصلهما إلى أكثر من مائتى علم مضت، فقد استخدم هذان المركبان منذ القرن الثامن عشر لعلاج تلك الحالات المتمثلة فى إيقاع غير طبيعى للقلب والتى قد تزدى إلى الوفاة. ونحن نحقق الآن تقدما بتحديد كيفية عمل المركبات الكيميائية. فإلى دورة ضخ القلب للدم تبدأ بانتظام عن طريق إشارات كهربية تتضمن حركة أيونات الصوديوم والكالسيوم. ولقد تم اكتشاف الأدوية التى توقف نشاط قناة أيون الصوديوم (لاكوينيدين quinidine، والبروكيناميد procainamide، والليدوكاين lidocaine)، أو التى تثبط عمل قناة أيون الكالسيوم (فرايامل verapamil)، أو تثبط النشاط السمبثوى [الأنجذفى] (البروبرانولول والتمبولول)، أو التى تطيل نبضة العصب (الميدارون amiodarone)، وهى تشكل أساس العلاج الحالى لاختلال ضربات القلب وتشير إلى الإتجاه المنطقى للعلاج.



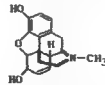
إخماد حركة الأيونات يمكن أن يسيطر على ضربات القلب.

الأدوية المؤثرة في الجهاز العصبي المركزي

Drugs Affecting the Central Nervous System (CNS)

تقدر التكاليف المباشرة للعناية بالأمراض العقلية بحوالي ١٥ في المائة من إجمالي الإنفاق القومي على الرعاية الصحية في الولايات المتحدة الأمريكية. ويقتل نحو ٢٪ من الأمريكيين علاجاً من الاضطرابات العقلية أو العاطفية كل عام. ولقد مكنت مضادات الاكتئاب antidepressants والمهدئات tranquilizers الرجال والنساء من العيش حياة مثمرة ومن أداء أعمالهم بهتكار.

لقد تم اكتشاف العوامل العلاجية البدائية للأمراض العقلية من خلال اختبارات للتجربة والخطأ الإكلينيكية. ولم يتبع ذلك إلا تقديماً بطيئاً، حيث خلق الكيميائيون مركبات متعلقة بالأمراض العقلية، ولها تأثيرات علاجية مرغوبة. إلا أن الكيميائيين الذين يعملون مع علماء الحياة المختصين بالأعصاب بدلوا حديثاً في معرفة الألياف الكيموحيوية التي تعمل بها هذه الأدوية. ونتيجة لذلك، فقد تم الآن اكتشاف اتجاهات بديلة لتحقيق التأثيرات العلاجية في الأمراض النفسية، والاكتئاب، والتعلق.



مورفين - مفضل للكلم يمكن إهماله

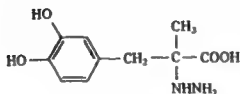
من بين أهم مسكنات الألم (المغليبات) التي تؤثر في الجهاز العصبي المركزي؛ تلك التي تشتق من الخشخاش [أبو النور] (opium poppy). ولقد تم استبدال المورفين - وهو مستحضر أعبوى مخفف للألم شائع الاستخدام بمتغيرات مخلقة لا تسبب الإدمان بنفس القدر، وتتطوى على آثار جانبية كل. وبالإضافة إلى ذلك، فإن

العقاقير المفيدة في علاج إيمان الهيروين، والأفيون، والمورفين قد أصبحت متوفرة الآن، ولقد تم - منذ عشر سنوات - عزل نوعين من البيبتيدات من المخ، ووجدت أنها تسبب تأثيرات مشابهة لتأثيرات المورفين. وتم حينئذ تشخيص هذين المركبين - الذى أطلق عليهما إكتافالينت enkephalins - كيميائياً، وتخليقهما. ولقد أدى هذا الاكتشاف إلى إحداث تأثير هائل في بحوث الجهاز العصبى المركزى.



سلسلة ببتيد لوسين فيفالين - مخفف جديد للألم

إن علاج مرض باركنسون [الشلال الرعاشى] هو مثال واضح للطرق الكيميائية لعلاج الجهاز العصبى المركزى. ويشخص مرض باركنسون باختلاج [رعدة] العضلات المصحوب بالشلل، ويسببه نقص مركب الدوبامين (Dopamine). ويتم علاجه بالليفودوبا levodopa الذى يستطيع التغلغل إلى المخ، ويتحول هناك إلى الدوبامين dopamine بواسطة إنزيم دوبا ديكربوكسيلاز. وحدث تقدم آخر حين خلط الكيميائيون مركب كاربيدوبا مع مركب ليفودوبا، حيث إن الكريبيدوبا يمنع الليفودوبا من الأيض خارج المخ، مما لا يسمح للمادة النشطة بالتكون إلا في المكان المرغوب تكونها فيه؛ أى في داخل المخ. ويتم بالتالى خفض الآثار الجانبية إلى أدنى درجة.



سى-كاربيدوبا يسهل علاج مرض الشلال الرعاشى بواسطة ل-دوبا

لقد قطعنا خلال العقد الماضى خطوات واسعة نحو فهم عملية الإشارات الكيميائية داخل الجهاز العصبى المركزى للتنبؤات. فمنذ عشر سنوات، كانت هناك فقط ثمانية أو تسعة من مركبات الأمينات الأحادية أو الأحماض الأمينية المعروفة التى تبدو مرسلات عصبية. والأن، أضيفت إلى القائمة أكثر من أربعين من البيبتيدات الصغيرة، لكل منها وظيفة إرسال محتملة. والفرص المتاحة للتقدم الهام فى العلاج من خلال البحوث الكيميائية وفيزيولوجية المشتركة واعدة جداً.

بحوث السرطان Cancer Research

تلى مجموعة الأمراض المعروفة إجمالاً بالسرطان أمراض الأوعية الدموية مباشرة كسبب للوفاة فى الولايات المتحدة الأمريكية، حيث يحتل أن يصيب السرطان واحداً من كل أربعة أشخاص أحياء اليوم. ويشخص السرطان بنمو يتسرّع التحكم فيه للخلية فى الجسم. ومما يدعو إلى الرضى أن بحوث السرطان قد دخلت فى طور نمثر. ويمكن تقسيم التطورات الحديثة فى هذا المجال بشكل ملائم إلى تلك التى تتناول فهمنا لأصل السرطان - التسرطن carcinogenesis - وتلك التى تتعلق بمعالجة السرطان من خلال العلاج الكيميائى.

التسرطن Carcinogenesis

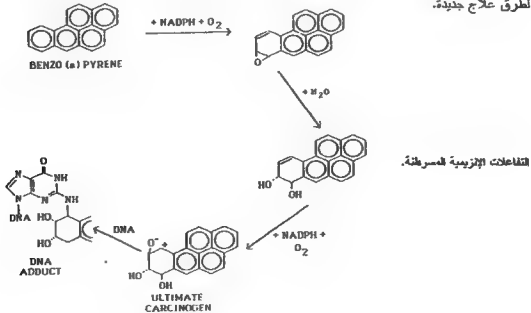
لقد أدى الإكتشاف - فى حقبة الثلاثينيات - فى النهاية بأن المركبات العضوية تستطيع العمل كمسرطنات فى حيوانات التجارب إلى معرفة عدد من المركبات التى لديها القدرة على إحداث سرطان فى أنسجة جسم الفئران، والجرذان، والثدييات الأخرى فيما لو استخدمت بجرعات زائدة. ونجد اليوم أن بعض الكيمائيات الطبيعية، وبعض الكيمائيات المخفلة الموجودة فى البيئة، قد أصبحت موضع شك بأنها تستطيع أن تسبب سرطاناً فى الإنسان، ولذلك فإن الاهتمام بالكشف عن هذه العوامل الوسيطة، وكيفية عملها، قد تزايد بدرجة عظيمة.

ولقد تم ترسيخ العديد من الحقائق الهامة حول المركبات المسببة للسرطان [المسرطنة] قبل عام ١٩٦٥، حيث وجد أن هناك مسرطنات كيميائية عديدة مختلفة ترتبط تساهمياً مع الجزيئات الخلوية الكبيرة (البروتينات، وحمض الخلية النووى "رنا RNA"، وحمض الخلية النووى منقوص الأكسجين "دنا DNA")، ووجد أن ذلك الارتباط متصل بعملية إحداث السرطان. ولقد هيأت هذه النتائج الساحة لمزيد من البحوث التمييزية.

إن أغلب المسرطنات الكيميائية المعروفة هى فى الواقع "مسرطنات أولية pro-carcinogens"، وبعبارة أخرى، فلا بد من تفعيلها فى الجسم لتكون جزيئات فعالة كيميائياً تعرف بالمسرطنات النهائية. فعلى سبيل المثال فإن بنزو(أ)بيرين benzo(a)pyrene، وهو مسرطن أولى، يدخل فى سلسلة من التفاعلات المحفزة إزيميا لإنتاج مسرطن نهائى، ويتربط حينئذ مع حمض الخلية النووى "دنا DNA". ويسمى هذا الجزيء المشترك - من حمض الخلية النووى "دنا DNA" مع المسرطن المرتبط به - ناتج إنشقة حمض الخلية النووى "دنا DNA". وهذه المسرطنات النهائية هى التى تتفاعل مع الأحماض النووية، والبروتينات فى الخلايا، لتقوم بإحداث خلل فى وظائفها الطبيعية فى نمو الخلايا. ولقد تم التعرف على النظم الإنزيمية الرئيسية التى تقوم بتحويل مسرطنات أولية، ودراستها.

إن الأسس الكيميائية للتفاعلات المكونة لتواتج إصابة المسرطن - نفا DNA مفهومة جيدا، إلا أن ما لم يتم توضيحه بعد هو كيف تسبب، تواتج الإصابة تلك، السرطان فعليا في الحيوانات. ومن المعروف - على الرغم من ذلك - أنه حين يتم تمثيل هذه المسرطنات كيميائيا بالجسم، فإن التواتج النهائية قد تسبب تغيرات في حمض الخلية النووي "DNA" (تأثيرات مسفرة) [محددة تحولات جينية] للخلايا البكتيرية والحيوانية. وهناك علاقة بين المركبات المسفرة - وتلك المسرطنة - وإذا أمكن إثبات أن مركبا ما مسفر، فمن المحتمل أن يكون مسرطنا. ويمكن إجراء هذا التقويم بشكل نمطي متكرر في المختبر عن طريق اختبار Ames test الذي يستخدم سلالة خاصة من مزرعة "سالمونيلا" بكتيرية. ولكن ليست كل المسفرات مسرطنات، وهناك مسفرات طبيعية عديدة موجودة في الوجبة الغذائية العادية.

وحين تصبح الخلايا خبيثة، فإنها تنمو بطريقة غير طبيعية، وتعتبر مهددة للحياة. ولعل أكثر التطورات الحديثة أملا - وبالقسط أكثرها إثارة في بحوث السرطان - هو إدراك أن بعض الجينات في الخلايا الطبيعية تكون مرتبطة بشكل وثيق بتطور الورم. والأهم من ذلك، أن هذه الجينات تشبه جينات من فيروسات معينة (جينات الأورام السرطانية oncogenes) أو تماثلها تماما، حيث تحول جينات السرطان الخلايا العادية إلى خلايا خبيثة. ويستطيع الكيميائيون المتخصصون في الكيمياء العضوية تحديد (١) تتابع ترتيب النيوكليوتيد للجينة الطبيعية والجينة الورمية و (٢) تتابع ترتيب الأحماض الأمينية في البروتينات المصنوعة من هذه الجينات. وقد يؤدي مجرد تغيير نيوكليوتيد واحد في جينة من خلية مثقاة، أو قولون، أو رئة، إلى استبدال حمض أميني معين بأخر في الجينة الناتجة، مما يجعل خلية طبيعية - إلا فيما عدا ذلك - تتحول إلى خلية خبيثة. والانتاج الهائل هو أننا نفهم الآن - على أساس جزيئي - الفارق بين البروتين في خلية طبيعية والبروتين في خلية خبيثة، في بعض تحولاتها على الأقل. ويقترب بنا هذا النوع من الفهم إلى التطور المنطقي لطرق علاج جديدة.

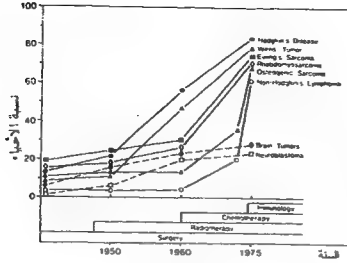


الملاج للكميالى Chemotherapy

لقد كانت المركبات المستخدمة فى علاج السرطان مواد سامة أصلا، استخلصت من مصادر طبيعية أو ذات أصل تخليقى. وكان دور الكيمياء المشتغل فى مجال الطب هو تصميم عقاقير جديدة ذات قيمة علاجية محسنة، وتخليقها. قتم استخلاص العديد من وسائط مضادات الأورام الجديدة ذات الأهمية الأكلينيكية من كائنات دقيقة فى الخمسة عشر عاما الأخيرة، وحدد تركيبها الكيمياء. ولقد أصبح ممكنا تحضير مركبات شبه مخقة لها تأثيرات جانبية سامة مخففة فى عدد من خصائل هذه المركبات. وتتدخل بعض هذه المضادات الحيوية مع الحمض النووى 'دنا DNA' فى الخلية الخبيثة وذلك بالتدخل فى لاقف حلزون الحمض النووى 'دنا DNA' للأولىة. ولقد أسطت هذه الآلية نموذجا لتصميم مركبات تخليقية جديدة هى الآن فى مرحلة للتجريب الأكلينيكى.

وسمى أول وسيط تخليقى مضاد للسرطان خرنل النيتروجين nitrogen mustard، وهو يعمل بالتأثير القوى - أى بأكلة حمض الخلية النووى 'دنا DNA'. وتم فيما بعد تحضير مركبات شبيهة تعمل بآلية أطي على حمض الخلية النووى 'دنا DNA' المصاب بالمرض فقط، لتعطى عقاقير أكثر فاعلية مثل السينوكسان cytoxan. وتم تصميم أحد مجموعات الأدوية المضادة للسرطان المنتشرة الاستخدام المعروفة بأنها 'مضادات نواتج الأيض' على غرار المواد الطبيعية التى تبطل عمليات الأيض. وتعمل مركبات أخرى ذات جاذبية عالية للإلكترونات - مثل ميزونيدازول misonidazole - الخلايا السرطانية أكثر حساسية للعلاج الإشعاعى.

وهناك حوالى أربعين وسيطا مضادا للسرطان ثبت أنها مفيدة إكلينيكيا. ولقد نتجت النجاحات العلاجية الهامة من العلاج المركب باستخدام عقارين - أو أكثر - معا. وعلى سبيل المثال، فى عام ١٩٦٣، كانت المراحل المتقدمة من مرض هودجكين Hodgkin [ورم فى الغدد الليمفاوية] فى البالغين مستسبة للشفاء، ولكن اليوم استعاد واحد وثلاثون فى المائة من المرضى مسحتهم بواسطة العلاج المركب، ويمكن الوصول إلى شفاء لكامل أيضا فى سبعة وتسعين فى المائة من حالات الأطفال المصابين بلوكيميا الخلايا الليمفاوية الحادة [إبيضاض الدم]. وفى خلال الأعوام الثلاثين الماضية، تم تحقيق أعظم تقدم فى العلاج الكيماوى فى معالجة السرطان لدى الأطفال، فقد ارتفعت نسبة الحياة فى الأطفال المبشرين بأنواع عديدة من الأورام السرطانية من أقل من عشرين فى المائة إلى مايزيد عن ستين فى المائة.



قاتلون من الأطفال المصابين بأمور سرطانية

ومازالت هناك حاجة ملحة لأدوية مضادة للسرطان أكثر فاعلية وقلل سمية لتستخدم - على وجه الخصوص - في علاج الأورام الجادة بطيئة النمو، وسرطان الرئة، وأورام المخ. ويعمل متخصصو المناعة ومتخصصو بيولوجيا الخلية على اكتشاف اختلافات بين أسطح الخلايا الطبيعية وخلايا الأورام، مما قد يؤدي إلى اتجاهات جديدة لتصميم الدواء. وبالإضافة إلى ذلك، سوف يلعب الكيميائيون دورا حساسا في البحث عن العقاقير التي تستطيع أن تثير الاستجابة المناعية للماتل.

أمراض الالتهابات والأمراض المناعية والأجهزة الدفاعية

Inflammatory and Immunological Diseases and Defence Systems

تعتبر الأمراض الالتهابية والأمراض المناعية - مثل مرض النقرس والروماتزم - مشكلات صحية رئيسية، فهي تؤثر في سبعة في المائة من التعداد الكلي [الأمريكي]. ولقد مكن عزل الكورتيزون، وتشخيصه، وتخليقه الجزئي - في حقبة الأربعينيات - الأطباء من تحقيق الاكتشاف الخطير لتأثيره الفعال المضاد للالتهابات. ولقد تلى تلك الحقبة اكتشاف عقلة من العقاقير المضادة للالتهاب/ المسكنة، التي لا تحتوي على استرويدات - معطلة بالإندوميثاسين indomethacin - والمنتشرة الاستخدام اليوم. ولقد ظهر أن الآلية الكيموحيوية لعمل هذه المركبات - مثل تلك الخاصة بالأسبرين - هي تثبيط إنزيم سيكلوأكسجيناز cyclooxygenase. ولقد أعطت الاسترويدات المضادة للأورام ومثبطات السيكلوأكسجيناز فوائد طبية عظيمة، إلا أنها لا توقف نمو أمراض مثل النقرس الروماتزمي. وفي كل الأحوال فإدراك أن العديد من الأمراض الالتهابية تمثل اضطرابات في الجهاز المناعي كان له أهمية خلصة. وتمدنا كيمياء بالفرصة لتفهم الأساس الكيميائي لهذه الأحداث.

إن الجهاز المناعي هو ذلك الجزء من جسم الكائن الحي الذي يحارب المرض وغزو الأجسام الغريبة. ففي الأورام العشرية الماضية، تم معرفة الكثير عن مجموعة الإنزيمات والبروتينات الأخرى، التي تساعد أجسامنا على الحكم بوجود جسم غريب، والتي تنسق الاستجابة لوجوده. وإنتاج مضادات الأجسام هو أحد أشكال هذه الاستجابة. ويتم إنتاج الجزيئات المضادة للجسم في الدم بواسطة خلايا البلازما، التي تأتي بدورها من خلايا الدم البيضاء. وتعمل مضادات الأجسام على معادلة البروتينات الغريبة أو السكريات العديدة (السكريات) polysaccharides الموجودة في الدم، والتي قد تسبب المرض. ولقد قام الكيميائيون بمساهمات عظيمة نحو فهم طبيعة جزيئات مضادات الأجسام، بدلية من إظهار أنها بروتينات، ثم التحديد القسري لتركيبها الكيميائية، وكذلك تلك التركيب الخاصة بالجينات التي تصيغ شفرة [تشفير] البروتينات. ولقد برزت من ذلك صورة عن تصميم الطبيعة لهذه الجزيئات، فهي تحتوي على "مجال متغير" يختلف فيه تتابع الحمض الأميني طبقاً لأى من المواد الغريبة التي يهاجمها مضاد الجسم، ولها "مجال ثابت"، والذي يبقى أساساً ثابتاً لأغلب مضادات الأجسام. ويعرف المجال المتغير للجزيء المضاد للجسم على دخلاء محددتين ويربطهم، بينما يختص المجال الثابت بالآلة القلبية للمواد الغريبة. وتفتح هذه المعارف سبلاً بحثية جديدة واعدة. ولقد كانت الحاجة لتطوير علاجات ناجمة لمرض نقص المناعة المكتسب (الإيدز AIDS) مطلب الملج للتقدم في هذا المجال.

التقدم في التحكم في الخصوبة وحث الخصوبة

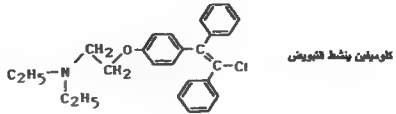
Advances in Fertility and Fertility Induction

لقد تقدم فهمنا لدورة التئاسل في الإنسان بشكل كبير حين اكتشفنا دور غدة الهيبوثالاموس hypothalamus [ماتحت للمهاد في المخ]، والغدة النخامية، وكلاهما في العمق للدخلى المخ. وتنتج هذه الأعضاء الهرمونات، والهرمونات العصبية، لتسيطر على دوره التئاسل. ويتم إفراز هرمونات أخرى في أماكن أخرى في الجسم استجابة لهذه الرسل الكيميائية الهيبوثالامية أو النخامية. وبالتالي، فإن جسم الإنسان يتحكم في مدى واسع من الاستجابات، بدءاً من جعل البويضة تفرز من المبيض، إلى بدء إنتاج لبن الثدي. وحين حدد الكيميائيون التركيب الجزيئي لهذه الهرمونات، أصبح ممكناً البدء في التأثير في الخصوبة، والتأثير بالتالي في قدرة الجسم الإنساني على التئاسل.

لقد استخدمت موقع الحمل - أو جوب تنظيم الحمل - عن طريق الجهاز الهضمي فأحدثت تأثيراً هائلاً في التحكم في تعداد السكان على مستوى العالم. وتتكون هذه المواقع من مجموعتين من المركبات تسمى الاستروجينات estrogens والبروجستينات progestins، متضمنة متغيرات تخليقية عديدة. وأسوء الحظ فإن أعراضاً جانبية متعددة - تشمل الجلطات الدموية، والصداع النصفي، والسكتة الدماغية، واضطرابات القلب -

قد وكبت استخداماتها المبكرة. وفي السنوات الأخيرة، تزايد الاهتمام بتقليل جرعات الاستروجين والبروجستين، وكذلك ضبط النسبة بينهما حتى يمكن تحقيق منع الحمل عن طريق الجهاز الهضمي بالحد الأدنى من الآثار الجانبية.

ولقد اكتشفت أيضاً طرق كيميائية لتساعد في التئامل، فيقوم مركب الكلوميدين بـ إيقاف متقبلات الاستروجين في الهيوثالاموس والغدة النخامية، وحين يتم تعطيل مضاد الهرمون في الأوكيات المناسبة في دورة التئامل لدى النساء، فإنه يتكامل مع التغيرات المرتدة الطبيعية من الاستروجين إلى الهيوثالاموس والغدة النخامية. وينتج عن هذا التكامل تكفي هرموني مرغوب بواسطة الهيوثالاموس والغدة النخامية، منتجا للتويض غالباً وبقلة الخصوبة.



ويتم إفراز الهرمون الذي يطلق الجونادوتروبين (GnRH) Gonadotropin بواسطة الهيوثالاموس، حيث يقوم بحث الغدة النخامية لتفرز سلسلة هائلة من الهرمونات المشاركة في منظومة التئامل. ولقد تم تخليق مركبات عديدة مناهضة للهرمون الذي يطلق الجونادوتروبين GnRH (حمض ١٠-أمينو بولي بيبتيد - 10) amino acid Polypeptide كيميائياً، واختبارها. ولقد ثبتت بعض الآثار الجانبية الحادة لاستخدام هذه النظائر في منع الحمل، إلا أنها ما زالت محط الاهتمام، وتلقى رعاية لعلاج بعض أمراض السرطان. ولقد تحققت نجاحات طيبة هائلة باستخدام متناظرات الهرمون الذي يطلق الجونادوتروبين GnRH في المرضى الذين ولدوا بدون القدرة على إنتاج هذا الهرمون، GnRH، وهو خال نادر. ويتم تعطيل منظر الهرمون الذي يطلق الجونادوتروبين GnRH باستخدام مضخات صغيرة متعددة يحملها [يتلقاها] المريض باستمرار، ويتم إفراز الدواء في شكل ينضج ليحل في طريقة الإفراز الطبيعي بواسطة الهيوثالاموس. ويمكن مساعدة المرضى الذين بلغوا مرحلة العشرينات - دون أن يصلوا إلى مرحلة البلوغ بعد - في جميع المراحل المتتالية للبلوغ، بل حتى الخصوبة. وهذا التكامل الباهر لتصميم الدواء، مع أجهزة إمداد الدواء المتقدمة، هو دلالة لتطورات مستقبلية في مجال التئامل.

وفي النهاية، توجد هناك اتجاهات رئيسية جديدة لابد وأن تتمخض أيضا عن تطورات علاجية هامة. وتشير البراهين (الوردة) من معامل مختلفة إلى أننا سوف نعرف قريبا التركيب الجزيئي "للإبيبين inhibin"، الهرمون الرئيسي المسئول عن تنظيم إنتاج الحيوانات المنوية. وسوف يمكن تخليق مركبات مقلدة في التركيب للإبيبين مما يمكن الكيميائيين الطبيين [المتخصصين في المجالات الطبية] من تطوير صيغة ما للتحكم في منع الحمل من جانب الذكر. ومن الممكن أن يكون لهذا النوع من التأثير الكيميائي أعراض جانبية أقل بالمقارنة باستخدام مواقع الحمل عن طريق الجهاز الهضمي في الإناث.

ولقد تمت ملاحظة الدور الذي يلعبه المخ في تنظيم وظيفة للتسلل لفترة طويلة. ومن المعروف أن عوامل مثل الإجهاد، والإرهاق، والإحباط تسبب تغير الدورة الشهرية لدى النساء البالغات أو توقفها، أو تسبب تأخير بداية البلوغ لدى الفتيات المراهقات. وعادة ما تغتد النساء الرياضيات، والنساء اللاتي يعانين من اضطراب في الأكل - المسمى بـ فقدان الشهية العصبي anorexia nervosa - دورتهن الشهرية مؤقتا. وقد تكون المركبات التي وجدت في المخ، مثل الإندورفينات endorphins، والإنكفالينات enkephalins مفيدة في استرجاع الدورة الشهرية الطبيعية لهؤلاء النساء. ومن المثير أن نلاحظ أن هذه المركبات تنتج طبيعيا بواسطة المخ، وتصل بنفس الطريقة مثل بعض الأدوية المشتقة من الخشخاش. وقد تشارك هذه المركبات في قتل الأدم، أو إحداث اللذة، أو تغيير العواطف. والأمل مفعود، أن يشهد العقد التالي تأثيرات عظيمة من التصميم الكيميائي لمناظرات الهرمونات في علاج الاضطرابات الجنسية والتناسلية.

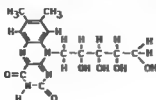
الفيتامينات Vitamins

طوال تاريخ الإنسانية، كان نقص الفيتامينات سببا رئيسيا للوفاة، ولقد وجد في القرن الثامن عشر أن كميات صغيرة من الفواكه المالحه - التي تحتوي على فيتامين C - تستطيع أن تمنع داء قلا يسمى الاسقربوط (من أعراضه تورم اللثة ونزف الدم منها) يحدث في الرحلات البحرية الطويلة. ولقد أطلق - في عام ١٩١٢ - على "العوامل الغذائية المساعدة" التي يحتاجها الجسم الأسمى ليزدي وظيفته بطريقة صحيحة - "فيتامينات". وفصلت منذ ذلك الوقت العديد من الفيتامينات وتم التعرف عليها. وعلى الرغم من أن هذه المركبات ليست إنزيمات في حد ذاتها، إلا أنه ثبت ضرورة وجودها كي تؤدي الحديد من هذه الإنزيمات وظيفتها. ومن ثم فإنها تسمى "الإنزيمات المشاركة coenzymes" أو "العوامل المساعدة cofactors" وغما إلى وصفها لبعض من التطورات والاكتشافات التي حدثت في هذا المجال.

لقد أعلن في عام ١٩٤٨ عن عزل فيتامين ب₁₂ B₁₂ وتشخيصه على أنه المحتوى الغذائي المطلوب لمنع أحد أنواع اضطرابات الدم المعوية والمسماء أنيميا anemia ولقد أظهر تحديد التركيب لهذا الفيتامين

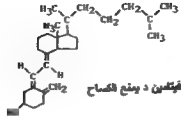
الجزيني من خلال الدراسات البلورية بالأشعة السينية والدراسات الكيميائية - في عام ١٩٥٦ - أنه أكثر الفيتامينات تعقيدا من بين كل الفيتامينات المعروفة، وكلن تخليقه في عام ١٩٧٦ علامة على طريق الكيمياء العضوية. ولقد حدثت تطورات رئيسية في فهمنا لوظائف وآليات العمل لأشكال الإنزيم المساعد لفيتامين ب١٢ B12.

كما تحقق تقدم ملموس في فهم الفلافينات التي يعتبر الريبوفلافين - فيتامين ب٢ B2 - أحد أمثلتها. وتعمل الفلافينات بشكل متعدد كإنزيمات مشاركة لتفاعلات الأكسدة والاختزال اللازمة لعمليات الأيض الاعتيادية. ويعرف الآن ما يزيد عن مائة من الفلافينويدات. ومن المثير أنه تم اكتشاف أحد الفلافينات المعطلة حديثا كإنزيم مشارك في البكتيريا المنتجة للميثان، وقد يكون لذلك أهمية مستقبلية في تطوير الميثان كمصدر للطاقة.

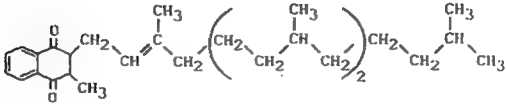


ريبوفلافين (ألفا فيتامين ب٢ B2)
محافظ على نيران الأيض مشتطه.

لقد عرف لفترة طويلة أن فيتامين (د) مطلوب لمنع اعتلال العظام المسمى الكساح (Rickets) وبدون الحصول على قدر كاف من فيتامين (د) فإن عظام الطفل قد تنمو بطريقة مشوهة. وتبين الآن - عن طريق استخدام الطرق الكيميائية والطيفية المتقدمة - أن فيتامين (د) هو في الحقيقة المادة البافتة التي تؤدي إلى وجود المادة الحقيقية الفعالة: الهرمون. ويتحول فيتامين (د) في الجسم إلى مركب ثنائي الهيدروكسيل شديد الفاعلية، يقوم بتنظيم عملية امتصاص الكالسيوم من الوجبة الغذائية، وإعادة امتصاصه في الكلى، وكذلك تنظيم أيض الكالسيوم في العظام. وليس مفهوما حتى الآن كيف يؤدي هرمون فيتامين (د) وظيفته، إلا أن البحوث ما زالت جارية. ولقد تم تخليقه وظهرت فعاليته في علاج عدد من أمراض العظام. وما زالت المحاولات مستمرة لتقويم فائدته في علاج الاستيوبوروسس (تخيل العظام) osteoporosis، وهو مرض يسبب تفتت العظام. وسوف يتم بدون شك اكتشاف وظائف جديدة لهرمونات فيتامين (د) خاصة وأن هذا المركب متوافر الآن لإجراء البحوث عليه.

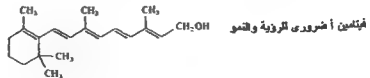


وهناك فيتامين آخر تركيبه الجزيئي معروف الآن - وهو (ك) K. وفيتامين (ك) مطلوب كإنزيم مشارك لإنتاج ثلاثة أو أربعة بروتينات تساعد الدم على التجلط ولا تزال في حاجة إلى استيضاح كيف يقوم فيتامين (ك) بعمل ذلك - مدركين أن التركيب هو الخطوة الرئيسية التي تفتح الطريق نحو هذه الغاية.



فيتامين ك - يساعد الدم على التجلط

لقد عرفنا - منذ بعض الوقت - أن هناك مركبا يأتي من فيتامين (أ) A مطلوب للإحساس بالضوء حين يصطدم بالعين. وعلى كل حال، فقد تم التعرف الآن على أن فيتامين (أ) يلعب دورا رئيسيا في نمو الحيوانات أيضا. كما أنه يلعب دورا هاما أيضا في نمو العظام، وتكوين الحيوان العنوي في الذكر، وتكوين المشيمة في الأنثى الحامل. ولابد من تحويل فيتامين (أ) إلى عدة مركبات قريبة الصلة قبل أن يستطيع أن يوفي كل هذه الوظائف. ولقد تحقق تقدم كبير في تحديد التغيرات الكيميائية الحادثة في هذا الصند، فيظهر - على سبيل المثال - أن فيتامين (أ) يتحول إلى أحماض الريتينويك retinoic للاستخدام في أنسجة الجلد، ويعضد هذه الأحماض ومتانظراتها مفيدة في علاج اضطرابات الجلد مثل حب الشباب. وأحد التطورات الهامة هو ملاحظة أن مركبات فيتامين (أ) تستطيع تجميع بعض المسرطنات الكيميائية.



الخلاصة Conclusions

أعطيت - في هذا الجزء - أمثلة كثيرة تسعى إلى تطوير فهمنا الكيميائي لفاعلية الدواء على المستوى الجزيئي. وتسمح لنا هذه المعرفة بتوقع أى أنواع التركيب الجزيئية يتم إنتاجها للتعامل مع دواء بذاته، أو لإبراز نتيجة الكينائية [إسريوية] مطلوبة. ولذلك، فإننا نخطو فى مرحلة يمكن فيها تخطيط الدواء بمنهجية وترو؛ ويسمى ذلك "التخطيط المنطقى للدواء".

ومن المثير أن نتكهن بأنواع الأمراض التى سوف تحدث فيها أخطر الاكتشافات الطبية خلال هذا العقد. ومن المتوقع أن تكون للاتجاهات الجديدة فى البحوث المتصلة بالمتعلقات تأثير فى اكتشاف الأدوية الخاصة بأمراض أوعية القلب الدموية، وعلى وجه الخصوص تصلب الشرايين وارتفاع ضغط الدم، وكذلك أمراض الغدد الصماء مثل مرض السكر. ولقد بدأت البحوث الحديثة على جينلات الأورام فى الفيروسات تساعدنا على فهم بعض السرطانات التى تصيب الإنسان على المستوى الجزيئى، فلكه بذلك جبهات جديدة واعدة فى بحوث السرطان لاكتشاف الدواء. وسوف يزدى التقدم فى قدرتنا على تنظيم الجهاز المناعى إلى فتح سبل جديدة لعلاج كثير من الأمراض الالتهابية، مثل مرض التقرص. وسوف تزدى التطورات فى البيولوجيا العصبية إلى أدوية جديدة تؤثر فى الجهاز العصبى المركزى. وفى النهاية، سوف يزدى اكتشاف مثبطات للإنزيمات ولكتشاف مضادات الهرمون والمرسلات العصبية، حتما إلى اكتشاف أدوية هامة جديدة. إلا أن هذه لن تكون نهاية المطاف، فإن العلم مفعم بأئلة لتفوحات هائلة غير متوقعة، أثبتت أنها أهم من التطورات التى نستطيع التنبؤ بها.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

"Synthetic Antiviral Agents" by R.K. Robbins, vol. 63, pp. 20-21, Dec. 16, 1985.

"Designer Drugs" by R.M. Baum (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 7-16, Sept. 9, 1985.

"Platinum Complexes of Vitamin C Show Anticancer Potential" (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 29-30, Sept. 17, 1984.

"New Drugs for Combatting Heart Disease" by H.J. Sanders (C.& E.N. staff), vol. 60, pp. 28-38, July 12, 1982.

Scientific American

"Materials for Medicine" by R.A. Fuller and J.H. Rosen, vol. 255, pp. 118-125, October 1986.

Chem Matters

"Penicillin" pp. 10-12, April 1987.

"Smoking" pp. 4-8, February 1986.

"Toothpaste" pp. 12-16, February 1986.

"Nuclear Diagnosis" pp. 4-7, December 1985.

"Lead Poisoning" pp. 4-7, December 1983.

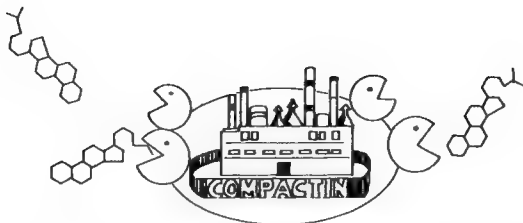
الرجل القارض للكوليستيرول

A Pac-Man for Cholesterol

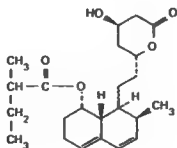
لقد عرفنا - منذ الستينات - أن المستويات العالية من الكوليستيرول ترتبط باغتيال القلب، وهو السبب الرئيسي للوفاة في الولايات المتحدة الأمريكية. ومما يحتاجه هو رجل قارض للكوليستيرول إلى الأصل هو Pac-man، واليكه Paca هو حيوان أمريكي من القوارض: والمقصود هنا أننا نحتاج إلى "إلكه آدمي" أو 'رجل بلكه' يقوم بقرص الكوليستيرول [يلتهم الكوليستيرول في الدم، ويقلل من 'تصلب' الشرايين التي تحمل الدم من القلب (أمراض تصلب الشرايين (atherosclerosis)]. والآن فإن فطرا متواضعا، لا يختلف عن الفطر الشهير - البنسيليوم penicillium، ربما يعطينا ما نحتاج إليه.

تستخدم الخلية الإنصافية - التي تؤدي وظائفها بطريقة طبيعية - نظاما مزدوجا لتحصل على احتياجاتها من الكوليستيرول. بداية، فإن للخلية مصنعها الخاص الذي يقوم بتصنيع الكوليستيرول. وبالإضافة إلى ذلك، فإن السطح الخارجي للخلية له عدد من مستقبلات الليبوبروتينات [البروتينات الدهنية] التي تستطيع أن تمسك بالليبوبروتينات الحاوية على الكوليستيرول عندما تمر بجوارها في تيار الدم وتجذبها إلى الداخل. وتقوم الخلايا بضبط عدد هذه المستقبلات الشبيهة بالرجل القارض، حتى يضاف القدر الملائم من الكوليستيرول المستورد إلى إنتاج المصنع المحلي. وإذا انخفض مستوى الكوليستيرول الداخلي إلى قدر ضئيل جدا، فإنه يتم إضافة مزيد من المستقبلات لتستخلص مزيدا من الكوليستيرول من تيار الدم.

وهناك فكرة! إذا أمكن إعطاء مصنع الكوليستيرول الخلوي [الخاص بالخلية]، فهل تنتج الخلية مستقبلات أكثر لتعوض الفارق من مخزون الكوليستيرول الموجود في الدم؟ لقد جاءت الفرصة لاختبار هذا السيناريو حين اكتشف أحد متخصصي الكيمياء الحيوية أن فطرا معيناً قد أنتج شيئا ما قام بتطبيق عملية تخليق الكوليستيرول. وشارك الكيميائيون في المخطط، وقاموا بتقنية التركيب الفعال، وتحديد تركيبه، وأطلقوا عليه كومباكتين compactin. وبمعرفة هذا التركيب، تمكن الكيميائيون من تخليق مركبات وثيقة الصلة بالكومباكتين، بل هي أكثر فاعلية. ولقد أشارت الاختبارات الكيميائية باستخدام هذه الكيمويات الجديدة إلى أن المخطط يسير طبقا لما هو مرسوم، فيقوم المثبط بإعطاء مصنع الكوليستيرول الخلوي، وتنتج الخلية مزيدا من مستقبلات الليبوبروتين، وينخفض مستوى كوليستيرول الدم.



وتظهر أهمية هذا التقدم بمعرفة حقيقة أن الشخص الذي يحتوى دمه على ضعف المستوى الطبيعى من الكوليستيرول يتوقع له أن يعيش ما بين أربعين إلى خمسين عاما فقط. وبالنسبة للثة غير المحفوظة، التى يحتوى دمه على ثلاثة أضعاف الكمية الاعتيادية، فإن توقع الحياة بالنسبة له ينخفض إلى ما بين ثلاثين وخمسة وثلاثين عاما. وحتى يزداد الأمر تعقيدا، فإنه يوجد واحد من بين كل خمسمائة أمريكى مصاب بمرض ارتفاع مستوى الكوليستيرول العائلى الجينى [الوراثى] (FH) - familial hypercholesterolemia. وضحاحيا هذا المرض (FH) لاينتجون منقليات كافية على سطح الخلية، ولذلك تتراكم الليپوبروتينات فى الدم، وتسبب - فى النهاية - الانحطاط المبدئية. ولذلك فقد شعر الباحثون الاكلينيكيون بالإثارة حينما وجدوا أن مثبطات الكوليستيرول الجديدة تعالج مرضى ارتفاع منسوب الكوليستيرول الوراثى فى الدم FH، وتسبب فى خفض مستويات الكوليستيرول فى الدم حتى تصل إلى المستوى الطبيعى. وما زالت هناك بحوث كثيرة ينفذى إنجازها، إلا أن هذه الكيماويات القطرية تقدم أملا فوريا للذين يعانون من زيادة منسوب الكوليستيرول الوراثى فى الدم FH. ويمتد الأمل - فى المستقبل - إلى كل الذين لديهم مستويات كولستيرول مرتفعة بطريقة غير طبيعية فى الدم.



٣- و - التقنيات الحيوية

Biotechnologies

الكائن الحي هو مصنع كيميقي، يتلقى مواد خام (طعام ومواد غذائية) ويحولها عن طريق قوته الكيميائية العاملة إلى المدى الواسع من المنتجات التي تلزم لمصانعه وتشغيله. ما الذي يقوم به هذا المصنع الكيميقي؟ إن وظيفته الأساسية هي بناء مصانع أخرى مشابهة له تماما. وهذه الخاصية، المسماء بالتكاثر تنسب إلى المصنع يحمل اللوحات التصميمية التي تبين كيف يتم تركيب مصنع جديد يستطيع القيام بالعمل مستقلا. وتحتوي هذه اللوحات التصميمية على كل الإرشادات المطلوبة لبناء المصنع الجديد (مرة ثانية من المواد الغذائية التي لابد من توفرها) وتشكيل مجموعات جديدة من هذه اللوحات التصميمية الكيميائية، بالإضافة إلى مجموعة عمل كاملة جديدة لتخلق منه كائنا حيا، مستقلا، مكتفيا ذاتيا.

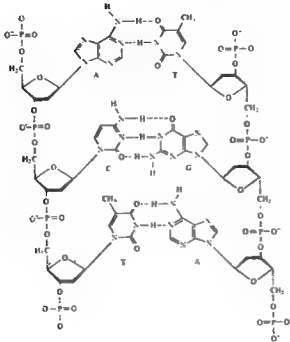
ولدينا اليوم - فهم 'أساسي' للتراكيب الكيميائية والوظائف التي تقوم بها الجزيئات، والجزيئات الكبيرة المشاركة في هذه المصانع الكيميائية. وتسمى هذه اللوحات التصميمية جزيئات حمض الخلية النووي 'ننا' DNA (وتعني DNA حمض الخلية النووي الريبوزي منقوص الأكسجين deoxyribonucleic acid). ولقد صممت جزيئات حمض الخلية النووي 'ننا' DNA بحيث يكون من السهل عليها أن تتسخ نفسها لتصنع مجموعات جديدة من اللوحات التصميمية. وبالإضافة إلى ذلك فهي تحمل كل التعليمات المطلوبة لخلق فريق العمل للكائنات الحية الجديدة: البروتينات. وأهم أعضاء القوة العاملة لهذه البروتينات على الإطلاق - هي الإنزيمات؛ والإنزيمات مثلها كمثل المهندسين الذين يواجهون العمل لإنشاء كل جزء - فطريا - من هذا الكائن الحي. والإنزيمات هي حفازات عالية الانتقاء لتفاعلات توجد حاجة إليها في التخليق الكيميقي للمواد الحديدة المستخدمة لتشغيل هذا الكائن. وتحقق الإنزيمات تفقيتها من خلال سطح تركيبى له شكل أو قالب محدد، يستطيع التعرف على التفاعلات المطلوبة من بين العناصر الغذائية، ويقوم عنئذ بتشكيل الناتج إلى التركيب المرغوب.

ويمكن وصف التقنية الحيوية بأنها محاولتنا لتبني جزءا من أحد مصانع الطبيعة لاستخدامنا الخاص، لتصنيع المركب الذي نريده. ولحد الطرق للوصول إلى ذلك هو أن نحدد جزءا من المصنع الذى يقوم فطريا بعمل ما نريده وأن نقوم بتشغيله. وهذا هو نوع التقنية الحيوية المستعملة منذ قرون حين نستخدم الإنزيمات

الطبيعية لتخمير السكر لتصنيع الخل والنبيذ، وكذلك حين نقوم بتخمير نشأ لتصنيع الخبز. إلا أن التقنيات الحيوية الحديثة أكثر طموحا، فيدرس العلماء الآن كيف يبدلون اللوحات التصميمية القلبية حتى يقوم مصنع الطبيعة بصنع مادة جديدة لم تكن موجودة في خط إنتاجه في السابق. وكى نعلم كيف يصبح ذلك ممكنا، فإننا سوف نختبر- حمض الخلية النووي كنا "DNA"، وكيفية قيامه بتحويل هذه التعليمات التي يحتوى عليها إلى شفرة، ثم سوف نرى كيف تستخدم هذه التعليمات لتكوين بروتينات معينة - بما فيها الإنزيمات. وسوف نرى في النهاية كيف يتم إدخال التعليمات الجديدة في حمض خلية نووى كنا "DNA" طبيعي ليعطينا المجموعة الجديدة من اللوحات التصميمية التي سوف تسمى الحمض النووي المدمج كنا recombinant DNA.

ما هو حمض الخلية النووي الريبوزي منقوص الأكسجين 'كنا'؟

DNA- What is it?



المفتاح لتركيب شيفرة:

الروابط الفيدروجينية في الأزواج المتطابقة

A = أدينين، C - سيتوزين

G = جوانين، T - ثايمين

الحمض النووي - كنا DNA هو تركيب مذهل شبيه بالسلسلة، مصنوع من خطوط طويلة من جزيئات السكر والفوسفات، ويرتبط بجزيئات السكر الخاصة بهذه السلاسل الطويلة أمينات غير متجانسة الحلقة heterocyclic amines (وعادة ما يطلق عليها قواعد "bases") تكون روابط عكسية بين خيطون. وحين يتم تسطيحها فإن جزيء الحمض النووي كنا DNA مزدوج الجذبة يصبح مثل السلم. فهو فعلا جزيء ضخم - قد يكون وزنه الجزيئي كبيرا لدرجة تصل إلى ١١٠ ألف مليون]. وعلى الرغم من تعقيد جزيء الحمض

النوى دنا DNA وحجمه، فإنه لا يحوى نطبا إلا على أربع قواعد أمينية مختلفة فقط: أدينين adenine، ثايمين thymine، وسيتوزين cytosine، وجوانين guanine (وتختصر G.C.T.A). ولكل من الأدينين والثايمين قدرات هندسية ثابتة لتكوين روليط هيدروجينية مع بعضها بعضا. والأدينين والثايمين يتطابقان بدرجة جيدة جدا حتى أن قاعدة الأدينين تستطيع تمييز "قاعدة الثايمين وترتبط بها بأفضلية شديدة عن القواعد الأخرى. ويتطابق السيتوزين والجوانين بشكل مشبه. ولذلك فإن A يرتبط دائما مع T، ويرتبط C دائما مع G. تسمح هذه القدرة للتمييزية بأن يلف خيطان من هذه الخيوط السكرية الفوسفاتية في شكل التركيب اللولبي المزدوج المشهور الذى اكتشف تجريبيا باستخدام الدراسات البلورية بالأشعة السينية. ولذلك فإن هذين الشريطين المتساهمين لجزيئين متكاملين من الحمض النووى دنا DNA يتماسكان معا في الشكل اللولبي عن طريق الروابط الهيدروجينية الضعيفة جدا. وحيث أن الترابط بين هذه القواعد الأمينية هو ترابط خاص جدا، فلا يمكن اللولب أن يتكون إلا إذا كان تتابع القواعد في الشريط الأول مكملا تماما لتتابعها على الشريط الثانى.



منظرا للولب المزدوج في حمض الخلية النووى دنا DNA

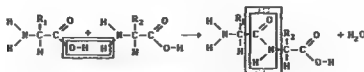
ويمكن اعتبار أن وحدات فوسفات السكر - المرتبطة كل منها بقاعدة أمين (A أو T أو C أو G) وحدات بنائية مميزة (موسومة) تسمى النيكلويدات nucleotides. يمكن أن يتكون منها جزء الحمض النووى دنا DNA الضخم. ويخلق التتابع الذى تصطب به النيكلويدات شفرة معلوماتية في الجزء. وتمثل هذه الشفرة كيفية حمل جزء الحمض النووى دنا DNA المعلومات لخلق البروتينات التى تحتاجها الكائنات الحية. ويمكن نسخ هذه المعلومات لإنتاج جزيئات حمض نووى دنا DNA متطابقة من خلال تفاعلات إنزيمية. وتقوم الشرائط المزدوجة بفك روليطها الهيدروجينية لتعرض شريط مفرد. ويقوم هذا الشريط حينئذ بالعمل كنموذج إرشادى للتتابع فى التخليق الإنزيمى لنسخة متطابقة. وتتطلب هذه العملية صنع وتكمير روليط هيدروجينية متممة، ويمكن إحداث ذلك بدون كسر روليط السكر - فوسفات المتساهمة الأكثر قوة، نظرا لطاقة الروابط

الهيدروجينية الضعيفة. ولذلك فإنه يتم إجراء التشغير الوراثى فى الحمض النووى دنا DNA ونسخه عن طريق توليف رقيق لملقات الروابط الكيميائية والتركييب الجزيئية.

للبروتينات - ماذا تصنع؟

Proteins - What Do They Do?

لبن البروتينات - جزيئات ضخمة أيضا - تتراوح أوزانها الجزيئية فيما بين ١٠^٤ إلى ١٠^٥ (عشرة آلاف إلى مائة ألف). ويرتبط فى هذه الحالة هيكل الجزيء الضخم ببعضه من خلال روابط أميد أو "بيتيد". وتتكون كل رابطة أميدية بالتخلص من الماء لربط حمضين α - أمينو (α -amino) من خلال رابطة كيميائية تساهمية، وتوجد هناك عشرون وحدة بنائية مختلفة من الحمض الأمينى تدخل فى صناعة البروتين. ولكل حمض أمينى مجموعته الخاصة [الأكيلية R] المتصلة به. من ثم فإن هذه الأحماض الأمينية العشرين تكون هجائية جزيئية تحتوى على عشرين حرفا. ويبين الترتيب الذى تترايط به هذه الأحرف من الأحماض الأمينية "هجائية" التركيب الجزيئى للبروتين بالتفصيل ويحدده، ويحدد بالتالى وظائفه فبيولوجية.

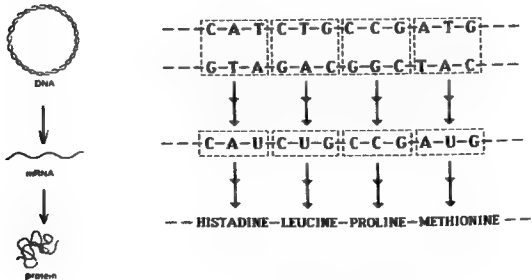


(البروتينات متصلة بروابط أميدية (بيتيدية))

تؤدى البروتينات كما مدهشا من الوظائف البيولوجية، فيتم حفز جميع التفاعلات الكيميائية تقريبا فى الكائنات الحية بغثة من البروتينات تسمى الإنزيمات. ويتطلب تكسير الأغذية لخلق طاقة، وتخليق تركيبات خلوية جديدة، ألقا من التفاعلات الكيميائية التى أمكن تحقيقها بواسطة حفز البروتين. ويعمل البروتين أيضا كحمل، ومثال ذلك الجلوبيين الذى يقوم بنقل الأكسجين من الرئتين إلى الأنسجة. كما يعتمد تقباض العضلات والحركة بين الخلايا على التفاعل بين جزيئات البروتين المصممة لتولد الحركات المتولقة. وتقوم مجموعة أخرى من جزيئات البروتين - تسمى مضادات الأجسام - بحمايتنا من المواد الغريبة مثل الفيروسات، والبكتيريا، والخلايا من الكائنات النقية الأخرى. وتعتمد فعالية جهازنا العصبى على البروتينات التى تقوم باستكشاف المعلومات من العالم المحيط بنا، وإرسالها، وتجميعها. وتقوم البروتينات أيضا بالعمل كهرمونات تتحكم فى نمو الخلية وتنسق أنشطتها.

ومن ثم، فإن الحياة تعتمد على التفاعل بين نوعين من الجزيئات الكبيرة، الأحماض النووية "دنا DNA" والبروتينات. ويتم تخزين العوامل الوراثية للكائن الدقيق في الحمض النووي دنا DNA، الذي يعمل كمتوذج لتكوين النسخ المتماثلة من ذلك للجيل التالي، ويصل أيضا كلوحة تصميمية لتكوين البروتينات التي تتحكم في كل العمليات البيولوجية تقريبا.

إن النتائج للتواعد في جزيئات الحمض النووي دنا DNA هو الشفرة التي تخبر الأحماض الأمينية بالنظام الذي يجب أن ترتبط به حتى تصبح بروتينا بعينه. وحتى يتم تركيب البروتينات، فإنه يتم استخدام جزيء ضخم ثالث ليقرأ المعلومات المشفرة في الحمض النووي دنا DNA. ويسمى هذا الجزيء الجديد الحمض النووي الريبوزي (رنا RNA). Ribonucleic acid وهو يقرأ قطعة واحدة فقط من جزيء الحمض النووي دنا DNA في كل مرة. ويقوم الإنزيم بفصل الشريطين في الحمض النووي دنا DNA، ويبدأ الحمض النووي رنا RNA بعمل نسخة من الشفرة مستخدما النيكلوتيدات. وكما حدث مسبقا، فإنه يتم استخدام الأدينين (A) والسيتوزين (C) والجوانين (G)، إلا أن اليوراسيل (U) يحل الآن محل الثايمين (T) في التتابع، ومن ثم يتولد الجزيء الضخم من الحمض النووي رنا RNA، ويسمى بعضه "رسول رنا mRNA". ويعتبر جزيء رسول الحمض النووي رنا mRNA هو الوصلة حاملة المعلومات بين جينة الحمض النووي دنا DNA والبروتين المرغوب. ويتطلب ذلك ثلاثة نيكلوتيدات للتعرف على حمض أميني معين - ولذلك فإن الشرائط المتتالية CCG تمثل الحمض الأميني بروتين، بينما CAU هي الكلمة الدالة على الهيستيدين في القاموس الجيني [الوراثي].



الشفرة الوراثية : ثلاثة حروف في كل كلمة

لقد استغرق حل هذه الشفرة الجينية [الوراثية] عقوداً من الجهد المبذول والبحث المعنوي، تضمنت في أغلبها الكيمياء، فقد وفرت الكيمياء الطرق اللازمة لتحديد تتابع الأحماض الأمينية في سلسلة البروتينات (وتسمى عادة سلاسل البولي بيبتيديات)، وعرف الكيميائيون أيضاً كيف يقومون بتركيب الأحماض الأمينية في تتابع مرغوب حتى يقوموا بعمل البولي بيبتيديات في المختبر، بل وعمل البروتينات الصغيرة المتطابقة في التركيب والوظيفة لتلك المستخلصة من مصادر طبيعية.

وقام الكيميائيون - مؤخراً - بتطوير وسائل كيميائية سريعة لتقرير تتابع النيكليوتيدات (سميت 'بالنتيج' sequencing) في شريط حمض نووي دنا DNA مفرد. ولقد كان لهذا القفح أهمية بالغة مكنت العلماء من تحديد التركيب الجزيئي البدائي للجينة. ومن الغريب، أن تقرير التتابع على مستوى الجينة تم إجراؤه بصعوبة أقل من تقرير التتابع الخاص بالبروتينات التي تم تشفيرها. ونتيجة لذلك، فإن [تحديد] التتابع السريع للحمض النووي دنا DNA قد تم توسعاً هائلاً في معرفتنا للتركيب البروتينات.

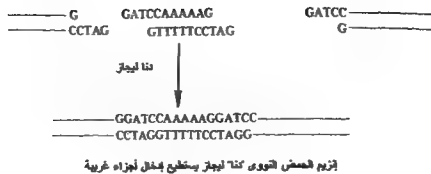
ويقع التطور في الاستراتيجيات الكيميائية السريعة، والبسيطة لتخليق الجينات في قلب التقنية الحيوية الحديثة وله نفس القدر من الأهمية. وهناك طريقتان كيميائيتان تستخدمان الآن، يتم في الأولى تكوين استرات للفوسفوريل مع المجموعات الكحولية OH للسكربات عن طريق العوامل المزيلة للماء، ويتم في الطريقة الثانية تخليق جزيء وسيط مبيق التكوين (أميديت الفوسفور phosphoramidite) يمكن استخدامه لتكوين الرابطة القفارية للفوسفاتية المرغوبة. ولقد تم مواصلة الطريقة الثانية [لتوضيح] على دعملة صلبة، وهي تسمح بذلك بالتخليق المنظم للسلاسل الأوليوجو نيوكليوتيدية oligonucleotides ذات الأطوال التي تصل إلى خمسين زوجاً قاعدياً.

وأعطت كل هذه التطورات في الكيمياء قفزات هائلة في قدرتنا على فهم الجزيئات البيولوجية بلغة كيميائية. ولقد كان من المستحيل - بدون هذه التطورات - أن تصبح التقنية الحيوية كما هي عليه اليوم.

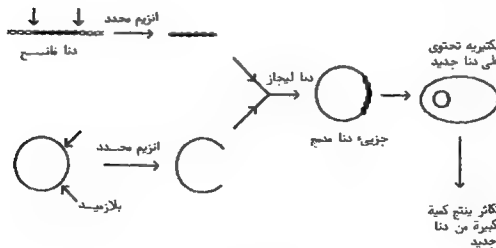
تقنيات الحمض النووي دنا DNA المدمج

Recombinant DNA Technologies

هناك تطور حديث في التقنية الحيوية يسمى تقنية الحمض النووي دنا DNA المدمج أو الهندسة الجينية [الوراثية]، وهي تجمع بين كيمياء الحمض النووي، وكيمياء الجبروتين، والميكروبيولوجيا، والوراثة، والكيمياء الحيوية. والخطوة الأولى في الهندسة الوراثية هي فصل المادة الجينية (الحمض النووي دنا DNA) من أحد الكائنات الحية والمعرف عليها. ويتم تحويلها حينئذ حتى يمكن إدخالها في كائن 'عائل' جديد. وحين يتكاثر هذا الكائن العائل فإن هؤلاء الذين قبلوا الإخخال سوف ينتجون أيضاً الجينات المرغوبة.

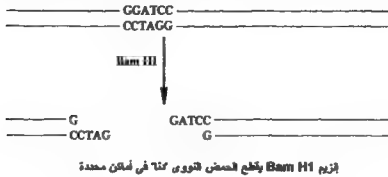


ويتم قطع الجزء الواحد من جزيء الحمض النووي DNA الملقح، ويسمى الحمض النووي DNA الملقح بلازميد *plasmid*، وهو حلقة من الحمض النووي DNA يمكن إعادة إنتاجها بشكل مستقل في داخل الخلايا البكتيرية. وإذا تم إجراء التركيب بنجاح، فإن الخلايا تستطيع توجيه تخليق رسول RNA mRNA، وفي النهاية تخليق البروتين. والهدف هو تحويل الحمض النووي DNA لعمل شفرته [تشفيره] نحو بروتين محدد مرغوب. ويمكن تنمية البكتيريا المخلفة بالهندسة الوراثية كمستعمرات من البكتيريا المتماثلة (متناسخات)، وسوف تقوم جميعها بإنتاج البروتين المحدد الذي تم تشفير المعلومات التخليفية الخاصة به بواسطة الجزء الأصلي من الحمض النووي DNA.

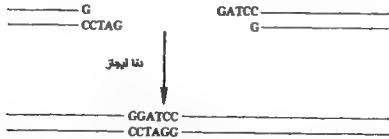


نظرة خاطفة على الهندسة الوراثية

ولقد اكتشف متخصصو البيولوجيا الجزيئية نوعين من البروتينات، التي تسمى التعامل مع أجزاء من الحمض النووي دنا DNA بشكل دقيق. وتحفز إنزيمات التحديد *Restriction enzymes* تقطيع الحمض النووي دنا DNA عند تتابعات نيكليوتيدية معينة، بينما تحفز إنزيمات الربط *Ligation enzymes* توصيل جزيئين من الحمض النووي دنا DNA معا في تتابع نيكليوتيدى محدد. وعلى سبيل المثال فإن إنزيما محددا يسمى *Bam HI* يميز التتابع الشرطي المزدوج GGATCC ويقطع بين نيكليوتيدى الـ G ليخلق أجزاء كما يلي :



وحينئذ فإن إنزيم ليجاز الحمض النووي دنا DNA ligase [إنزيم ربط الحمض النووي دنا DNA] يمكن أن يأخذ أجزاء مثل تلك التي خلقت في الشكل السابق ويوصلها معا ليكون سلسلة مزدوجة مستمرة كالتالي:



إنزيم الحمض النووي دنا ليجاز - يوصل قطعي الحمض النووي دنا المتجهين عن Bam HI

وانفترض الآن أن جزءا غريبا من الحمض النووي دنا DNA من كائن آخر تم قطعه أيضا بنفس النهايتين المتطابقتين، فإن ليجاز الحمض النووي دنا DNA ligase [إنزيم ربط الحمض النووي دنا DNA] سوف يحفز حينئذ إحام التتابع الدخول في الحمض النووي دنا DNA المائل. وتسمى النتيجة الحمض النووي المدمج دنا (recombinant DNA)

لقد تم تطوير تقنيات متخصصة من أجل تحليل أجزاء معينة من الحمض النووي DNA والتعرف عليها، بما فيها تلك المحتوية على جينات نوعية. كما طورت تقنيات الفصل لعزل أجزاء الحمض النووي DNA هذى. وتم تطوير تقنيات تحليلية أخرى للتعرف على الخلايا التي عولجت بالهندسة الوراثية، التي أدخل بها الحمض النووي DNA المرغوب فيه، وكذلك تلك التي يقوم بدخلها الحمض النووي DNA (من خلال الوسيط رسول رنا mRNA) بترجيحه تخليق البروتينات. ويطلب عزل جزيئات البروتين - مرة أخرى - تطبيق تقنيات الفصل. وعلى ذلك، فإن تطبيقات الطرق الكيميائية للأنظمة البيولوجية هي من صميم عمل تقنيات الأحماض النووية DNA المدمجة.

تطبيقات التقنيات الحيوية في الطب

Biotechnology Application to Medicine

لقد تم تخليق جينات عديدة كيميائياً، وتسميها، واستخدامها لترجيحه تخليق البروتينات المرغوب فيها من خلال تقنيات الأحماض النووية DNA المدمجة recombinant DNA. على سبيل المثال - هو بروتين يستخدم لعلاج مرض السكر. ولقد تم تحضير الجينة التي أدت إلى إنتاج الانسولين - على سبيل المثال - هو بروتين في عام ١٩٧٨، ودمجها هندسياً في بلازميد، وإدخال البلازميد في البكتيريا الشائعة *E. coli* كولاى واحد الأمثلة الأخرى هو هرمون النمو الأنسى، وهو بروتين عبارة عن تتابع من ١٩١ (مائة وواحد وتسعين) حمضاً أمينياً. وتم خلق جينة تقوم بتشفير هذا البروتين بواسطة توصيل بعض الأحماض النووية DNA المعزولة طبيعياً مع بعض الأحماض النووية DNA المخلقة كيميائياً. ولقد تم إنتاج هذا البروتين في *E. coli* كولاى عام ١٩٧٩، ويتم إختباره كعلاج محتمل لحالات التقرن والحالات المعاكلة التي يسببها نقص هذا الهرمون.

ولا تقتصر فائدة تقنية الأحماض النووية المدمجة على إنتاج الهرمون من بين أنواع البروتينات، فعادة ما يتم فصل الأمصال التقليدية - التي تم تطويرها للحماية من العدوى الفيروسية - من مصادر طبيعية، ويعمل المصل عن طريق إثارة الجسم لينتج مضادات أجسام حين يتم حقن خلايا فيروسات تم قتلها - أو أجزاء من الفيروس - في شخص ما. ويستطيع الجسم حينئذ أن يقاوم هذه العدوى الفيروسية الخاصة. وهناك بالطبع خطر مصاحب لإدخال الأجزاء النشطة من الفيروس المسببة للمرض في جسم شخص ما. أما الآن، فإنه يمكن - باستخدام تقنيات الأحماض النووية DNA المدمجة - إنتاج الحمض النووي DNA الذي يكون شفرة البروتين الموجود في خارج الفيروس، وبالتالي نستطيع أن ننشط المناعة لمرض ما بحقن مجرد القطاء

البروتينى للفيروس المستخدم، وبالتالي ففقتا نخلق مصلا أكثر أمنا، لا يستطيع أن يسبب المرض عن طريق الخطأ، أو أن يكون ملوثا بفيروسات أخرى.

وتوضح هذه الأمثلة القوة العظيمة لتقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة لتخليق - ربما على نطاق واسع - مولا بروتينية قيمة، قد يكون من الصعب - أو من المكلف جدا - إنتاجها بطرق أخرى. وهى تمثل الجهود المتألزة للكيميائيين، والبيولوجيين، وعلماء آخرين، وتقدم نموذجا رئيسيا لاعتماد التخصصات المختلفة بالكامل على بعضها بعضا. ومع ذلك فإن الاحتمالات الواعدة لتقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة - قد تم التعرض لها بالكامل. ويمكن استخدام نتائج الأحماض النووية دنا DNA المحضرة كيميائيا لفحص شخص ما من أجل تحديد الاختلالات الوراثية التى قد تظهر حساسية خاصة لظهور مرض ما. بل أنه من المتوقع إمكانية إصلاح الأمراض الوراثية من خلال تغيير الجينات المعيبة، أو من خلال إضافة الجينات المصممة بالهندسة الجينية [الوراثية]. ولعل أهم المشاركات التى تستطيع تقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة تحقيقها ستكون فى توسيع المعرفة حول تنظيم الجينات فى داخل الخلايا.

وعادة ما تكون الجزيئات الموجودة طبيعيا نشطة بيولوجيا، وبالتالي فهى مفيدة طبييا. إلا أن هذه الجزيئات تكون عادة مغايرة لتلك التى يتم اختيارها لمستحضر صيدلى. فقد يستخدم بدلا منها جزيء مماثل كيميائيا (متناظر)، أو جزء من المنتج الموجود طبيعيا، لخفض التكلفة، أو لتجنب آثار جانبية غير مرغوبة. وتستطيع طرق الأحماض النووية دنا DNA المدمجة أن تنتج هذه المركبات المعقدة. وهرمونات البولى بيببتيدات لها أتماط كثيرة من النشاط البيولوجى المفيد، إلا أنها تعانى من عيب كونها غير نشطة حين يتم تناولها عن طريق الفم، كما أنها تفقد فاعليتها بسرعة. وقد يودى المزيد من التطور فى التحويل الكيميائى للبروتينات إلى إزالة هذا القصور. وعادة ما يتطلب البروتين المنتج باستخدام تقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة تحديلا قبل تحقيق فاعليته البيولوجية، ولقد كان ذلك صحيحا بالنسبة للإنسولين الذى تم ذكره سابقا. ولقد أدى التعديل الكيميائى لبروتين الإنسولين المنتج بواسطة إي.كولاى E. Coli إلى الحصول على مركب نشط بيولوجيا - عبارة عن هرمون جديد.

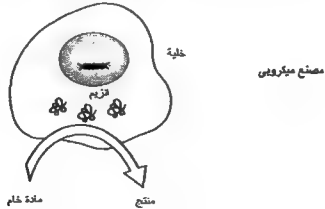
ومن ناحية أخرى قد يكون المستحضر الصيدلى المرغوب إنتاجه مركبا بحجب الفاعلية البيولوجية لبعض الجزيئات الحيوية الموجودة طبيعيا أو يعوق نشاطها، وتستطيع تقنية الأحماض النووية دنا DNA المدمجة أن توفر - فى هذه الحالة - مصدرا جيدا للجزيء الحيوى الذى يمكن استخدامه حينئذ لإختبار المركب المخلق كيميائيا (أو المخلق بطرق التنقية الحيوية) من أجل تطوير عقار صيدلى مفيد.

الهندسة الحيوية Bioengineering

إن جزءاً متزايد الأهمية في الطب الحديث هو تطوير طرق آمنة وفعالة للإمداد بالأنسجة، وكذلك خلق أجزاء أو تجمعات بدلية تستطيع أن تحل محل الأجزاء الأنسية المعالجة عن أداء وظائفها. ويتطلب ذلك تطوراً كيميائياً، وتطوراً هندسياً كذلك. وتشمل أمثلة ذلك أجهزة تنظيم ضربات القلب، وصمامات القلب (والآن القلب الاصطناعي)، واستبدال الأوتار، وكذلك أجهزة ترشيح القلب - الرئة، والكلى. ولقد أدت البحوث الحديثة في مجال بدائل الدم إلى بعض الاحتمالات المباشرة مثل مستحلبات للطوروكربون الكيميائية، ومكونات مصل الدم مثل الألبومين (الزلال)، والمعامل VII - الذي تشير حديثاً إلى أنه تم إنتاجه بواسطة تفاعلات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة. وتمتد الأغشية الرقيقة المستخدمة كجلد صناعي، والخلايا الإيثلية [الظهارية] المستتبة، بتقنيات هامة في علاج الحروق. كما تم تطوير مواد لزراعة الأسنان واستبدال العظم. وتستطيع المضخات المعفزة للأنتوسلين - التي يمكن زرعها في جسم شخص ما يعانى من مرض السكر - أن تجعل العلاج بالأنسولين أكثر انتظاماً، ويمكن التحكم فيه بشكل أفضل مما يتل بالتالي التهديدات الخطيرة للصحة. وعلى المدى الطويل، قد يصبح ممكناً زراعة الخلايا الناتجة من الهندسة الوراثية مباشرة في كائن حي فتعطي علاجاً للعجز الوراثي أو نقص الهرموني.

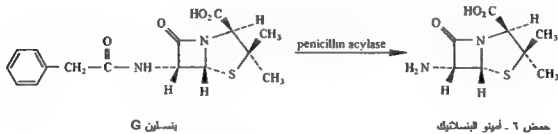
الحفز الحيوي Biocatalysis

الإنزيمات - هي البروتينات التي تعمل كحفازات في التفاعلات الكيميائية - وهي البؤرة الأساسية لقرع آخر أيضاً من التقنيات الحيوية والكيمياء. وسوف تعزز قدرة تفاعلات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة على التحكم في تخليق الإنزيمات من استخدام الميكروب كحفاز حيوي بصفة أكيدة. أولاً: سوف يمكن إنتاج إنزيم موجود في الطبيعة (تقريباً) بتكلفة قليلة. ثانياً: وهو الأمر الأكثر إثارة - إمكانية إتقان الطرق الحالية لتحضير حفازات حيوية - التي لا توجد الآن في الطبيعة - من خلال تحضير دقيق للمض النووي دنا DNA.



ولقد أمدت طرق الأشعة السينية البلورية الكيميائيين بفهم مفصل للتركيب ثلاثية الأبعاد لبعض الإنزيمات. ومازالت هناك حاجة إلى مزيد من البحوث للكيميائية لفهم العلاقة بين التركيب الكيميائي للإنزيمات وفعاليتها الحفزية قبل إمكانية تحقيق التصميم المنطقي لمثل هذه الحفازات الحيوية المخلفة بيولوجيا.

كما كان تطوير الطريقة التي أطلق عليها تثبيت الإنزيم (enzyme immobilization) مساعدا حديثا في الحفز البيولوجي. ففي هذه الطريقة تستخدم دعامة صلبة للإسكاف بالإنزيم فعليا في حلة سكون. ويؤدي هذا إلى تثبيت الإنزيم، وزيادة كمية المادة التي يقوم بتحويلها إلى المنتج المطلوب. وهو يسهل كذلك تنقية الناتج حيث يمكن فصل الإنزيم بسهولة أكثر عن المنتج النهائي. ولأحد الأمثلة لهذه التنقية هو استخدام الإنزيم الساكن بنسلين اسايلاز Penicillin acylase لتحويل المضاد الحيوي الموجود طبيعيا بنسلين - Penicillin G - إلى حمض ٦ أمينو البنسلاتيک (6-APA) (6-amino penicillanic acid). ويزيل إنزيم الأسايلاز سلسلة الذرات المتصلة بذرة نيتروجين (N) الأمينو في بنسلين G. وعندئذ تضاف سلاسل أخرى من الذرات كيميائيا عند ذرة النيتروجين هذى، لتنتج مركبات بنسلين شبه مخلفة للاستخدام الطبي.

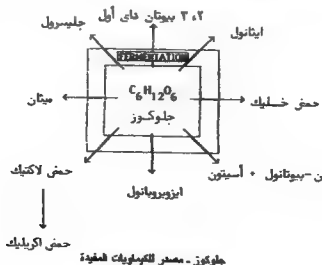


تثبيت الإنزيم بصلن البنسلين

وفي مثال آخر فإنه يمكن تحويل نشا الذرة إنزيميا إلى جالوكوز. ويستخدم حينئذ أحد الإنزيمات الثابتة - جالوكوز أيزوميراز - glucose isomerase - لتحويل بعض الجالوكوز إلى الفركتوز الأصلي الأكثر حلولة. وينتج سنويا ما يزيد عن مليون طن متري من عصير الذرة عالي الفركتوز في الولايات المتحدة الأمريكية. ولا تتطلب تنقية التثبيت عزل إنزيم معين بالضرورة. فإنه يمكن تثبيت حركة خلايا بأكملها تحتوي على الإنزيم على سطح صلب. ولقد أمكن - على سبيل المثال - تثبيت خلايا كاملة من بكتيريا *E. coli*، واستخدامها لتحويل الكيمياء لحمض الفوماريك fumaric والأمونيا إلى حمض الأسبارتيك aspartic - وهو أحد وحدات الأحماض الأمينية البنقية للبروتينات. وبالإضافة إلى ذلك، فإنه يمكن استخدام خلايا الخميرة المثبتة حركتها في عمليات التخمر التي ينتج عنها الكحول (الإيثانول). ولقد تم إجراء هذه العملية صناعيا في مصنع تجريبي كبير.

ولا تكتمل أى مناقشة للحفازات الحيوية بدون الحديث عن الكتلة الحيوية. إن كمية صغيرة نسبيا من الكتلة الحيوية المتوفرة - فى الوقت الحالى - فى الولايات المتحدة الأمريكية يتم تحويلها إلى كيماويات مفيدة من خلال التقنية الحيوية. وهناك اهتمام متزايد بتحويلات الكتلة الحيوية، حيث أن مخزون الأرض من المواد الخام التى يرجع أصلها إلى الحفريات (مثل زيت البترول الخام) محدود وغير قابل للتجديد. وعلى أى الأحوال، فإن الحجم الكامن للمواد السليولوزية (مادة النبات) التى يمكن تحويلها إلى كيماويات صناعية هو حجم كبير. وتتطلب التحولات الواسعة النطاق للكتلة الحيوية إلى كيماويات صناعية، مصدرا من الكتلة الحيوية ثابتا [مستكثما] ورخيص الثمن نسبيا. ومن وجهة النظر الفنية يعتبر المولاس [السائل الأسود]، والنشا المستخلص من الذرة أو القمح، والسكر موادا مناسبة تماما للتخمر. فيمكن تحويلها بسهولة إلى جلوكوز، وبالإضافة إلى ذلك - فإن الكائنات الدقيقة معروفة بتحويلها الجلوكوز إلى منتجات كيميائية عديدة مفيدة. وعلى أى الأحوال هناك حاجة إلى هذه المواد الأولية أيضا فى الغذاء، وهى معرضة لتفريعات واسعة فى الثمن والوفرة تعتمد على نجاح المحصول والسياسات التجارية.

وتقدر الكتلة الحيوية المتوقع توفرها من نفايات الزراعة والغابات بما يزيد عشر مرات عن المصادر المذكورة سابقا. وتعتبر هذه الكتلة الحيوية كحل عرضة للتغيرات من ناحية الثمن والوفرة. ولكن لسوء الحظ، فإنها مصنوعة فى أغلبها من الليجنوسليولوز (الليجين وسليولوز وهيميسليولوز). ويقوم الليجين - وهو مركب خشبي يوجد فى النباتات - بالتكسير المحفز بيولوجيا، ويتداخل ماديا مع تخمر المواد السليولوزية. ولذلك، فلا بد من معالجة ليجنوسليولوز الكتلة الحيوية بطريقة كيميائية مسبقا لإزالة الليجين. وفيما عدا استخدام الليجين كوقود قابل للاحتراق، فإنه لم يتم تطوير استخدامه على نطاق واسع، وغالبا ما يصبح نفايات. ولذلك لم ازال الحفز الحيوى لهذه المصادر الوفيرة من الكتلة الحيوية ينتظر مزيدا من التطور فى التعديلات الكيميائية للمواد الخام.



الخلاصة Conclusion

كان التقدم في التقنية الحيوية - خلال العقدين الماضيين - مذهلاً. ويمكن الآن برمجة الخلايا الحية لتعطي منتجات تتراوح بين الجزيئات البسيطة نسبياً إلى البروتينات المعقدة. ولقد بدأنا فقط في إدراك الاحتمالات الهائلة لتقنيات الأحماض النووية دنا DNA الممنجة كوسيلة للحصول على مواد بروتينية كانت مكلفة جداً في السابق، أو يستحيل الحصول عليها بكميات كبيرة. ولقد أثبتت الحفازات الحيوية أهميتها فعلاً في الإنتاج على نطاق واسع لكمالويات صناعية متعددة. وسوف يتطلب التقدم المستمر في التقنية الحيوية الجهود المتضافرة وكذلك التخصصات الفردية في تخصصات عديدة بما فيها الكيمياء، والهندسة الكيميائية، والبيولوجيا الجزيئية، والميكروبيولوجيا، وبيولوجيا الخلية.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

"Biomaterials in Artificial Organs" by H.E. Kambic, S. Murabayashi, and Y. Nose, vol. 64, pp. 31-48, Apr. 14, 1986.

"ACHEMA Features Biotechnology's Bigger Role in Chemical Technology" by J.H. Krieger and D.A. O'Sullivan (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 31-40, June 24, 1985.

"Single Cell Protein Process Targeted for Licensing" by J.H. Krieger (C.& E.N. staff), vol. 61, p. 21, Aug. 1, 1983.

"Mammalian Cell Culture Methods Improved" (C.& E.N. staff), vol. 61, p. 26, Jan. 10, 1983.

Science

"Solid State Synthesis" (Nobel Address, Chemistry, 1985) by B. Merrifield, vol. 232, pp. 341-347, Apr. 18, 1986.

"Automated Chemical Synthesis of a Protein Growth Factor for Hemopoietic Cells, Interleukin-3" by I. Clark-Lewis, et al. (5 co-authors), vol. 231, pp. 93-102, Jan. 10, 1986.

السوائل المغناطيسية - احتمالات جذابة

Magnetic Fluids - Attractive Possibilities

حين نسمع كلمة "مغناطيس" يتصور أغلبنا شكل حدوة الحصان وعلاقتها الحميمة مع المسامير وديبايس الأوراق المطقة بها، أو أحد هذه الأشياء التي نضعها على باب الثلاجة لنمسك بها رسالة. ولكن ما هي الصور التي تأتي إلى عقولنا حين نحاول أن نتصور "سائل" مغناطيسي؟ إن الاحتمالات تجذب الخيال.

والسؤال الأول: هل هذه السوائل موجودة أصلاً أم لا؟ وهل هناك رسوبيات كبيرة من السوائل المغناطيسية قابعة في أعماق الأرض في انتظار استكشافها؟ الإجابة بالنفي. وهل نستطيع صنع سائل مغناطيسي بصهر الحديد أو التيتانل أو الكوبالت أو بعض المواد الحديدومغناطيسية الأخرى؟ عفواً، إن يحدث، فكل مادة مغناطيسية تفقد مغناطيسيتها عندما تسخن إلى درجة أعلى من درجة حرارة محددة خاصة بها.

ومع ذلك فإن السوائل المغناطيسية موجودة، إلا أن المصطلح يشير إلى تعلق جزيئات صغيرة من مادة حديدومغناطيسية في داخل سائل. ولقد حاول العلماء صنع سوائل مغناطيسية بهذه الطريقة منذ حقبة السبعينيات في القرن المابع عشر، وذلك حين مزج أحدهم حزمة من برادة الحديد والماء. ولقد قطعنا شوطاً طويلاً منذ ذلك الحين، فالسوائل المغناطيسية الآن حقيقة عملية.

إن أحد المشاكل الرئيسية في السائل المغناطيسي هو الحفاظ على الجسيمات الصغيرة دون أن تتجمع مع بعضها بعضاً، وهناك قوتان تعملان على جعل هذه الأجسام تتكتل [تتشابك] معاً؛ إحداهما تجاذب المغناطيسيات الصغيرة مع بعضها بعضاً، والأخرى - وتشكل القوة الأكبر - هي قوى تجاذب فان ديرفال بين الذرات التي تكون هذه الجسيمات. ولقد اكتشف الكيمائيون طرقاً للتعامل مع هاتين القوتين. أولاً فهم يستخدمون جسيمات بالغة الصغر لتجنب التكتل نتيجة للجذب المتقابل؛ جسيمات متناهية الصغر لدرجة أن قطرها يبلغ مائة أنجستروم! وبعد ذلك، فيقيم يغطون الجسيمات بمواد خفيفة للتوتر السطحي - "مطالعات" تغطي كل جسيم بطبقة سمكها جزيء واحد. ويزدى ذلك إلى مقاومة قوى فان ديرفال بالحفاظ على الجسيمات على مسافة من بعضها بعضاً.



ولقد كان أحد المغناطيسات السائلة العملية الأولية مصنوعاً من مزيج من جسيمات أكسيد الحديد (FeO, Fe_2O_3) - يسمى الماجنتيت - في الكروميتين. وكان السائل المستخدم لخفض التوتر السطحي حمض الأوليك *oleic acid*، وهو جزيء طويل ذو مجموعة كربوكسيل "الرأس" ولسلسلة تحتوي على ١٨ (ثمانية عشر) ذرة كربون "الذيل". واستخدمت - منذ ذلك الحين - العديد من الجسيمات، والسوائل، والمواد الخافضة للتوتر السطحي المختلفة بنجاح.

وتتملك السوائل المغناطيسية خواصاً عديدة غير عالية ومفيدة، فهي تستطيع "الالتصاق" مغناطيسياً على جزء حديدي حيثما توضع تماماً، أو يمكن التحكم فيها وتحريكها بواسطة مجال مغناطيسي، أو يمكنها تزويدنا بلواصق محكمة جداً لمنع تلوث الأجهزة الحساسة. ويمكن استخدام هذه السوائل كمادة تشحيم بوضعها تماماً حيثما يتوقع حدوث نحر. والسوائل الحديدية - كما يطلق عليها - تستخدم كمواقع للتسرب ومحامل [مراكز تحميل] حول أصعدة الإدارة في الآلات. وتستطيع قطرات عديدة أن تخلق لاصقاً محكمة غير قابل للإختراق حول عمود الإدارة بينما ما زالت تنقل الاحتكاك. وتستخدم السوائل الحديدية في اللحامات محكمة الهواء في الأفران المستخدمة لتنمية بلورات السيليكون، وكذلك في اللحامات لأجهزة الليزر الفوقية، والمحركات، والنفث، وفي حركات الأسطوانات في أجهزة الحاسوب [الكمبيوتر]، حيث تعمل هذه المحركات عند سرعات دوران بالغة الارتفاع، وحيث يمكن لجسيم واحد من الغبار على رأس المسجل أن يحطم سطحه. وتستخدم السوائل المغناطيسية أيضاً في أجهزة مكبرات الصوت، وفي الأحبار المغناطيسية - مثل تلك الموجودة على صكوك المصرف الخاصة بنا. بل يدور الحديث حول استخدامها في الطب لإغلاق الشرايين مؤقتاً بدون أذى. ويمتد مستقبل السوائل المغناطيسية أبعد من الخيال - فهذه الإبداعت "الجذابة" تشد المغناطيس نفسه إلى أبعد مما هو متوقع.



٣- ز مكاسب التصانيع

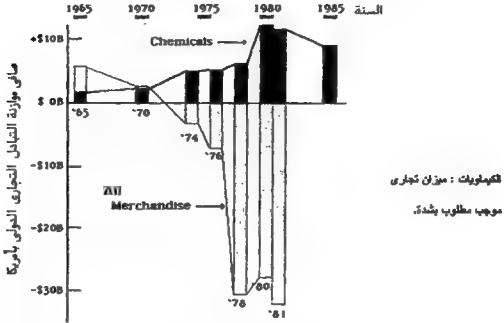
III-G Economic Benefits

مقدمة

الصناعة الكيميائية لها مجال هائل، فهي تشمل الكيماويات غير الضوية، والضوية المستخدمة في الصناعة، والبلاستيك، والأدوية والمنتجات الطبية الحيوية الأخرى، والمطاط، والأسمدة والمبيدات، والطلاء، والصابون، ومستحضرات التجميل، واللاصق، والأحبار، والمفرغات، وغيرها وغيرها... وتقدر قيمة مبيعات الكيماويات الأمريكية في السنوات الأخيرة بما يقرب من مائة وخمسة وسبعين - مائة وثمانين بليون دولار أمريكي، مع ميزان يميل إلى زيادة الصناعات على الواردات فيما بين ثمانية بلايين إلى اثني عشر بليون دولار. وتقدر الأيدي العاملة في صناعات المنتجات الكيماوية، والصناعات التابعة لها، بأمريكا بما يزيد عن مليون شخص، يشملون ما يزيد عن مائة وخمسين ألف عالما ومهندسا. ومن ثم فإن الأرقام كبيرة والتأثير في الاقتصاد هلم. وعلى الرغم من ذلك فإنها لا تشير بالقدر الكافي إلى الوجود بعيد المدى للكيماويات وتأثيرها في كافة أنحاء المجتمع الأمريكي. ويتم توفير المنتجات الكيميائية لعدد لا يحصى من الصناعات الأخرى لئتم تشغيلها وإعادة بيعها. وبالإضافة إلى ذلك، فإن الصناعات الكيماوية وغيرة ومتنامية في التصنيع الحديث، ويتم استبدال الصناعات الميكانيكية مثل القطع، واللصق، والحفر، وتثبيت البرشام بعمليات الحفر الكيميائي، والطلاء، والبلمرة، والربط للتقادم، والتلبد الكيميائي، وهكذا. فلي سبيل المثال، يتم إنتاج الدوائر الإلكترونية الدقيقة من خلال خطوات متتابعة من العمليات الكيماوية، ربما تصل إلى مائة خطوة تشغيل. وفي النهاية، فإن الكيماويات هي العلم الذي يعتمد عليه فهنا للأنظمة الحية. ويتم فهم الوراثة الآن من منظور التركيب الكيميائي للمادة الجينية، فالمرض وعلاجه عمليات كيميائية. وكل دواء يصنفه الطبيب هو مركب كيميائي تعتمد فاعليته على التفاعلات الكيميائية التي ينشطها أو يتحكم فيها.

إن مناخ العمل والتجارة في الصناعة الكيميائية معقد ومتغير. والموقف في الولايات المتحدة الأمريكية صعب بوجه خاص نظرا لعوامل عديدة متباينة، وفريدة، خاصة بالمجتمع الأمريكي. والقانون المقام للاتحاد الاحتكاري في الولايات المتحدة الأمريكية لا يشجع الفعاليات التعاونية من جانب المؤسسات الأمريكية بينما يتم تشجيع المشاركات التعاونية بين المؤسسات الأجنبية والحكومة في خارج الولايات المتحدة

الأمريكية. وكثيرا ما تكون السياسات الحكومية التي تتعلق بالصناعات القائمة على العلم أفضل في الخارج منها في الولايات المتحدة الأمريكية.



ويتزايد النشاط العالمى فى ساحة البتروكيماويات حيث تقوم الدول المتحكمة فى الخام المخزون الوفير، ورخيص الثمن، بإقامة مجمعاتها التصنيعية لتكرير زيت البترول، وإنتاج متبلمرات، ومنتجات أخرى ذات قيمة أعلى. ويبدو محتملا أن هذا الجهد الأجنبى سوف يتركز فى السلع التي لها أسواق أكثر ثباتا (مثل الإيثيلين جليكول واليولى إيثيلين).

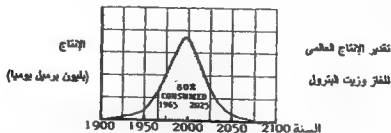
ويجب أن تستجيب الصناعة الكيماوية أيضا للقلق العام المتزايد على الصحة والأمن المتعلق باحتمالات التعرض للكيماويات السامة. ويشكل ذلك حركة متقدمة جدا فى الولايات المتحدة الأمريكية، حيث يتراوح الاهتمام بين القلق الخفيف والهامع. ولابد أن تؤدي ردود الأفعال هذه - تقصليا - إلى تكلفة أعلى لتحقيق الحماية البيئية المطلوبة، وتأمين العاملين، وإقامة الدلائل على أمان المنتجات الجديدة وفعاليتها، وتوفير الحماية ضد المسؤولية القانونية للمنتج. ومن الجديهي، فإن هذه التكلفة يتم تحميلها دائما للمستهلك، إلا أنها تؤثر فعليا فى قدرة الصناعة الأمريكية على المنافسة حين لا تشعر نفس الصناعات فى الخارج بالآثر الكامل لهذه الضغوط.

وليس مدهشا أن يصبح نمو ومستقبل الشركات الكيماوية فى الولايات المتحدة الأمريكية سببا للاهتمام القومى. فالمستوى المرتفع للمعيشة فى الولايات المتحدة الأمريكية يبين بقدر كبير لإبداغات المشروعات

الكيميائية الوطنية وإنتاجيتها. ويعتمد الحفاظ على هذا المستوى من المعيشة إلى حد بعيد على مدى استدامة الولايات المتحدة الأمريكية أن تبقى مشاركة قويا وقياديا في التقنيات المعتمدة على الكيمياء. ولقد كان المفتاح الرئيسي للتجالات السابقة هو قوة البحوث في الجامعات الأمريكية، والاستخدام الفعال لاكتشافاتها الجديدة لتطوير منتجات جديدة يحتاجها المجتمع. ويظهر التصعيد القوي لهذا المجتمع البحثي الأكاديمي متطلبا لوليا حصصا للحفاظ على الحيوية المستمرة للصناعة الكيميائية الأمريكية.

الطاقة والمخزون Energy and Feedstocks

الطاقة والمخزون الكيميائي مرتبطان ببعضهما بعضا من خلال اعتمادهما الكامل على البترول. وتعتبر استخدامات الطاقة هي المسؤولة عن استهلاك معظم هذه المواد العضوية. ويستمر حرق البترول بمعدل متزايد دفعا، وتتصل هذه الحقيقة مباشرة بأزمة الإمداد المستقبلية. ويتعامل الناس في معظم أنحاء العالم، مع الحرارة والمواصلات المشتق من البترول، كأمر مسلم به. وبالتالي فإن التضروب الحتمى لمصادر بترول للكرة الأرضية سوف يؤثر بشدة على أسلوب حياة الناس ومستوى معيشتهم ومستواها في كل مكان. وسوف تصبح تكاليف التضروب مؤكدة خلال عقدين، وقاسية خلال أربعة عقود. ولقد قدر "مويرت" أن ثمانين في المائة من كل إنتاج العالم من زيت البترول والفاز سوف يستهلك بين عامي ١٩٦٥ و ٢٠٢٥م. ويبدو هذا التقدير - الذى تم إجراؤه في عام ١٩٧٠ - متوافقا مع الاكتشافات الحالية ومعدلات الاستهلاك، ولم يستوعب الجمهور تملما ندائياته الخطيرة.



وتمثل الاستخدامات البتروكيميائية للبترول نسبة مئوية بسيطة من المجموع، تتراوح بين ثلاثة إلى خمسة في المائة بأغلب التقديرات، وبالتالي فإن الصناعة الكيميائية ليست هي السبب في عصر التضروب القادم، إلا أنه سوف يتم الشعور بتأثيرات هذا التضروب في داخل الصناعة، حيث يتغير المخزون والعمليات الإنتاجية. ومع ذلك، فإن الاستخدامات البتروكيميائية تتميز بالأسعار التجريبية العالية، وتستطيع أن تتحمل الزيادة المقبلة في الأسعار - التى جلبها نقص مخزون البترول والفاز - بشكل أفضل من الاستخدامات المتطرفة بالاحتراق. وعلاوة على ذلك، فإن عمليات تحويل الفحم إلى أشكال مناسبة للاستخدام كمخزون كيميائى معروفة الآن،

ورسوبيات النحم هي الأكثر وفرة. وبالتالي فإنه من المتوقع أن يكون تأثير نضوب البترول في المخزون الكيميائي أقل ضررا من تأثيره في إنتاج الطاقة.

تجديد صناعاتنا **Renewing Our Industries**

المنافسة العالمية هي مشكلة عامة تواجه الصناعة الأمريكية. ومن أمثلة الصناعات التي جابهت مشاكل خطيرة: الحديد، والسيارات، والاتصالات، والنسيج، ولواصص صنع الآلات. ومن المفيد أن نتعرف على رد الفعل لهذه الضغوط في صناعة السيارات، فهي تظهر الدور المحوري للكيمياء في الحفاظ على موقع الولايات المتحدة الأمريكية وتحسينه.

لقد تطورت صناعة السيارات الأمريكية إلى مشاريع عملاقة خلال النصف الأول من هذا القرن، فخطبت المنتجات الأمريكية في حقبة الخمسينيات والستينيات بنجاح عظيم. فقد كانت المركبات كبيرة، وقوية، وقوية، كما كان الوقود ويرا ورخيص للثمن. ولم يكن هناك سبب للتوفير أو الترشيد، ولذلك فلم يأخذ المشترون في الاعتبار اقتصاديات البترول للسيارة الأمريكية. وعلاوة على ذلك فقد شقت قلة من السيارات المصنوعة في بلاد غير أمريكية، طريقها إلى أمريكا الشمالية. وبحلول منتصف عقد الستينيات على أي حال، دخلت [شركة] فولكس فاجن السوق الأمريكي بمبيعات تزيد عن نصف مليون سيارة اقتصادية صغيرة في العام. وفي خلال حقبة السبعينيات، ازداد تكثر السوق الأمريكي بسيارات صنعت في اليابان، فقد طور اليابانيون كفا مصانع بناء السيارات في العالم، وأكثرها اعتمادا على الميكنة [التقنية الآلية]، وذلك بتابع سياسة مثابرة لتجميع معلومات التصميم، والتقنية، والهندسة، والتجميع من دول أخرى. ولقد أفرزت هذه الإمكانيات - مع الانترلم بالجودة - أكثر سيارات العالم كفاءة في استخدام الوقود، وأقلها تكلفة، في زمن بدأت ترتفع فيه أسعار الجترولين بشدة.

وصدوت في ذات الوقت، في الولايات المتحدة الأمريكية، التشريعات المضادة للدخاب [الدخان الضبابي] والغازات الملوثة للهواء، التي تتطلب وقودا اقتصاديا بدرجة أكبر، كما وضعت حدودا صارمة على تلوث الهواء المنبعث من السيارات. ولذلك تبين على السيارة الأمريكية أن تتغير بشدة. وكان الاستثمار المطلوب من الصناع عاليا جدا. نحو ثمانين بليون دولار أمريكي. ولقد أمكن تحقيق الهدف الخاص بمكافحة التلوث الناجم عن دخاب العادم من خلال تطورات عديدة شاركت فيها الكيمياء: مواد حديئة وأخف وزنا، وتحسن في التحكم في الاحتراق وكفاءة الآلات، ومعالجة العادم حفزيا، وتخفيض التآكل، ونقل الحجم، وتحسين جهاز نقل الحركة... الخ.

لقد استخدمت المتبلمرات، والألومنيوم، والسبائك الحديدية شديدة القوة لخفض وزن السيارة. وتقوم الكيمويات الجديدة المستخدمة كمضافات للبترو، وكذلك التركيبات والصيغ المطورة من المطاط للأطير والخرابيط، بحل مشكل الحرارة في بعض أجزاء المحرك التي سببتها تصميمات الديناميكا الهوائية التي تظهر في الفضاء المنحدر. ولقد تحسنت جودة الركوب في السيارات الأصغر من خلال استخدام المطاط البيوتيلي للخماد للاهتزازات. وتم إعادة صياغة تركيبات إطارات السيارات الخارجى [الملمس للأرض] لتقليل مقاومة دوران العجل. وتم تطوير دهانات جديدة عالية الصلابة لخفض تلوث الهواء من طلاء السيارة. وتم استخدام نظم الحماية من التآكل المبنية على أسس الكيمياء لإطالة عمر السيارة. وتحتوى كل سيارة أمريكية حاليا على ما يزيد عن خمسمائة رطل من البلاستيك، والمطاط، والسوائل، والدهانات، ومواقع التسرب، ومواد التضخم، وكلها نواتج من الصناعة الكيميائية.

ومن المؤكد أن هناك استخدامات إضافية لمواد البلاستيك كقائمة في الطريق، فالتشكيل بالحقن المتفاعل هي عملية تم استخدامها لعمل أجزاء كبيرة مثل حواجز الاصطدام [الرغراف] وأغطية محرك السيارة. كما ظهرت حاليا المواد المترابطة عالية الأداء - مثل الألياف الجامدة في شبيكة متبلمرة - في شكل عصا القيادة، والزئيرك متعدد الطبقات. وهناك بعض نماذج السيارات الحديثة لها هيكل وأجسام صنعت من متبلمرات مترابطة. وقد يؤدي استخدام المتبلمرات المترابطة في السيارات الحديثة إلى طرق تصنيع - وتصميم جديدة تؤدي إلى خفض عدد الأجزاء التي يجب تجميعها إلى حد كبير. وعلاوة على ذلك، فإن بعض التصميمات الحديثة للطائرات الخفيفة لها هيكل تكاد تكون مصنوعة بالكامل من المترابلات. وسوف تقضى مثل هذه التطورات إلى تقليل المشاكل التي تواجهها صناعة السيارات والصناعات الأمريكية الأساسية الأخرى، وهي مشاكل تنشأ من خليط معقد من مفاضلات تاريخية، وضغوط اجتماعية، وتشريعات، ومنافسة خارجية عنيفة.

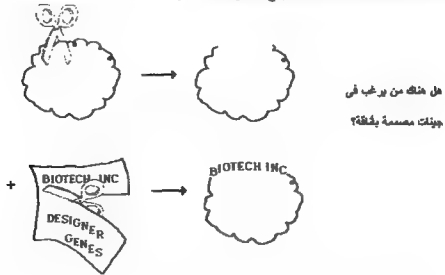
آفاق جديدة New Horizons

بينما تتغير الصناعة الكيميائية، أصبح علم الكيمياء متاخلا بشدة مع مجالات أخرى من العلوم والتكنولوجيا. ولابد للكيميائي أن يكون ماهرا بدرجة متزايدة في التعامل مع موضوعات في تقنيات متصلة ببعضها بعضا. والكيمياء علم خطير في إمداد الصناعة الأمريكية بالمواد والعمليات، وفي مقابلة المدى الواسع من الاحتياجات، من صناعات لقمة (مواد الأكل) الجديدة لإنتاج الألومنيوم، القهوة الخالية من الكافيين، مكسبات الطعم لحواء للصناعات الغذائية... إلخ، إلى صناعات مربية النمو، ذات تقنية عالية (المترابلات للطائرات، السيراميك للإلكترونيات والمحركات، الفيرونيكات للصيدنية... إلخ). وتتطلب كل من

هذه المجالات تطويراً في المنتجات الكيميائية التي تستجيب لأسواق خارج مجال الكيمياء، وفيما يلي أمثلة نموذجية.

التقنية الحيوية Biotechnology

التقنية الحيوية ليست جديدة، فقد عرف القدماء كيف يخبزون ويخمرون منذ آلاف السنين. وعملية التخمر والفصل والتقية، شائعة منذ زمن طويل. ولكن، حين أصبحت التركيب الجزيئية والكيمياء الأساسية للمواد الجينية معروفة، فإن عصرًا جديدًا من التقنية الحيوية قد أشرق (انظر الفصل الثالث - و). ولقد أدى ذلك إلى عمليات التقطيع المتبوعة بالتوصيل المقترن [التفصيل] للجينات التي مكنت متخصصي الكيمياء الحيوية من أن يجهزوا البكتيريا تنتج جزيئات معقدة ذات نشاط بيولوجي. ولقد وجدت الإنزيمات التي تقوم بكسر الروابط الكيميائية في سلاسل الحمض النووي دنا DNA عند مواقع محددة، وتسمح بإدخال أحماض نووية دنا DNA غريبة بروابط كيميائية جديدة. وسوف يقوم حمض الخلية النووي دنا DNA المحور حينئذ بإنتاج بروتينات طبقاً لشفرته المعقدة. وقد تكون نواتج البروتين هرمونات، أو مضادات أجسام، أو مركبات كيميائية معقدة أخرى مرغوب فيها ولها خواص ووظائف محددة. ومن المتوقع أن يصبح الانتقرون - المنتج بالبكتيريا عن طريق جينة أدمية تم تقطيعها وتوصيلها المقترن في المكان المناسب - قima في علاج العديد من الأمراض. ويتم فعلاً تسويق الانتقرون الأدمي الناتج من خلال تقنيات الفصل والتوصيل الطرفي المقترن للجينات. فالتشخيص مكثف، والمشاريع التجارية تنشأ بسرعة.



إن مجال التقنية الحيوية مجال مثير ويدعو للتفاؤل بالنسبة للطعام، والمهندسين، والمستثمرين. وعلى الرغم من أن بعض التوقعات قد يكون مبالغاً فيها، إلا أنه لا يوجد شك في أن هذا المجال سوف يملأنا العديد من

التطورات الاقتصادية الهامة في العقود القليلة. وتعتبر الولايات المتحدة الأمريكية قيادة العالم حالياً في البحوث الأساسية في مجال الكيمياء، والبيولوجيا الجزيئية، لتتربى مجتمعاً تجارياً فعالاً. كما أن أوروبا بحوث قوية متصلة بهذه المجالات، واليابان مكان قيادي في إجراء عمليات التخمير. وسوف تلقي التطورات التي تدور مستقبل هذا المجال من خلال فهم عميق للبيولوجيا على المستوى الجزيئي. كما ستكون البحوث الأساسية الجارية على التركيب الجزيئي، وكيمياء الجزيئات البيولوجية، عنصراً حاسماً حين نلجأ للتقنية الحيوية إلى الاستخدام العملي.

الخزفيات عالية التقنية High-Technology Ceramics

الخزفيات هي مواد ذات ثباتية وصلابة في درجات الحرارة العالية، وهي قليلة للكسر وذلك من الصعب تشكيلها في عمليات التصنيع. والخزفيات لها أهمية تجارية رئيسية الآن لمكونات الأجهزة الكهربائية، والمحركات، والأدوات، ولها مدى واسع من التطبيقات الأخرى حيث تكون الصلابة، والجمود، والثبات في درجات الحرارة العالية مطلباً أساسياً. ويمكن التكهّن بالتطورات الرئيسية في استخدامها نظراً للتركيب الكيميائي الجديدة وطرق التصنيع المبتكرة. وقد كُتبت تصنع - لقرون طويلة - قطع الخزفيات من جسيمات دقيقة معلقة في سائل (ملاط)، أو عجينة من معدن طبيعي مطحون. ويتم تشكيل الملاط أو وضعه في قالب في الشكل المرغوب، ويُحرق عند درجة حرارة عالية تكفي لحرق مكونات الملاط المضاف، وصهر وتوصيل الجسيمات المعدنية حيث تتلامس. ونحن نعلم الآن أن قوة الجسم النهائي تتحدد بشكل حاسم عن طريق العيوب والشوائب الصغيرة الموجودة به.

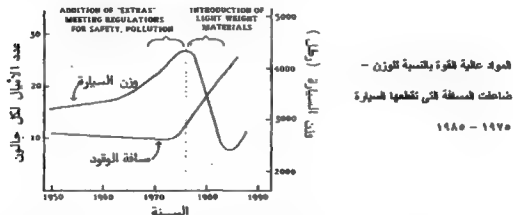
ويتم الآن تطوير عدد من الطرق الكيميائية لتحضير مواد أولية جديدة لتصنيع الخزفيات التي سوف تؤدي إلى منتجات نهائية خالية من العيوب بشكل أكبر. وتعتمد هذه الطرق على التحكم في كيناتيكية [حركية] التفاعل وتفصيل الخواص الجزيئية طبقاً للحاجة. فطلي سبيول المثال، يستخدم لتحلل المائي المحكوم للمركبات العضوية الفلزية لتوليد جسيمات خزفية عالية التجانس (تقنيات الغرويات الجيلاتينية sol-gel technology). ويمكن غزل المتبلورات العضوية الفلزية إلى ألياف، ويتم حينئذ حرق كل شيء - فيما عدا هيكل المتبلور - لينتج مواداً تتحمل الحرارة العالية مثل كربيد السيليكون. ويمكن إنتاج طبقات خارجية متجسدة، ومقاومة للحرارة في الأشكال المرغوبة، وذلك باستخدام تفاعلات المركبات المتفلزية في درجة حرارة عالية، متنوعة بترسيب للناتج يمكن التحكم فيه على جسم صلب بشكل مسبقاً. ويمكن - على سبيل المثال - تصنيع أجزاء محرك الطائرة النفاثة بهذه الطريقة. كما يمكن أن تؤدي إضافة الشوائب المناسبة "عوامل الغمس doping

agents" إلى تغيير الخواص بدرجة هائلة، فيمكن - على سبيل المثال - نضية [زيادة صلابة] خزفيات الألومينا بشكل محسوس بإضافة الزركونيا؛ ثلثي أكسيد الزنك ZnO_2 الصلب.

المتراكبات المتقدمة والمتبلمرات الهندسية

Advanced Composites and Engineering Plastics

لقد أدى اكتشاف الألياف نفقة القوة - المبنية على الجرافيت المطمور في متبلمر عضوى - إلى تطوير نوع جديد من المواد يشار إليه الآن بـ "المتراكبات المتقدمة". وتكون هذه الألياف - مثل سلسلة الكربون الجرافيتية، أو ألياف معدنية، أو متبلمر هيدروكربونى ممتد - معلقة في متبلمر تقليدى عال [مرتفع الوزن الجزيئى] مثل الإيبى كسى. ويمكن للمتراكب الناتج أن يظهر قوة شد مساوية تقريبا لتلك الخاصة بالحديد الإنشائى ولكن عند كثافة قليلة جدا. ونظرا لوجود هذه النسبة العالية بين القوة إلى الوزن، فإن هذه المتراكبات تجد تطبيقات كثيرة فى الصناعة الخاصة بطيران الفضاء. ولقد أدى استخدام هيكل الطقرة ومكوناتها الأخرى المصنوعة من المتراكبات إلى تحقيق تخفيضات محسوسة فى وزن الطائرات التجارية، والحربية. وتشمل التطبيقات الأخرى الأجسام المضائقية، والأدوات الرياضية، وأجزاء مكونات السيارة (مثل عود الإدارة، والمزبركات متعددة الطبقات)، وأجسام السفن.



لقد كان هناك أيضا تطور سريع فى تصميم مخاليط المتبلمرات للحصول على خصائص معينة أو سلوكه بذاقة. وتطلب النجاح لهذه "الصيقات" أو "المخاليط" المتبلمرة درجة عالية من الفهم الكيميائى للتداخلات الجزيئية على الحدود الفاصلة للأطوار بين متبلمرين غير قابلين للذوبان فى بعضهما بعضا. ومثال ذلك مخلوط المتبلمر التجارى المسمى زيتل ى.ت. Zytel Y.T.R، وهو نايلون مقسى بهيدروكربون متمطط [مرن]. ولقد اعتمد

تطوير مثل هذا البلاستيك على الأداء على دراسات مكثفة للتدخلات عند الأسطح الفاصلة [البينية] بين المتبلورات المختلفة.

كما تم تطوير مواد البلاستيك أيضا للاستخدامات عالية الحرارة مثل كتلة المحرك للسيارات. ولقد تم تجربة 'محرك من البلاستيك' كنموذج لولى تجريبى يعتمد على وانتجات مقاومة من بولى الأמיד وبولى الإيميد فى سيارة سابق فعالية. ويمكن تخفيض مقالى وطل من وزن المحرك، مع تحقيق الفوائد الواضحة لاقتصاد الوقود.

وتتقدم كل هذه التقنيات بسرعة فى أرجاء العالم، فقد تطور إنتاج ألياف الكربون بدرجة كبيرة فى اليابان، بينما تقود الولايات المتحدة الأمريكية الطريق إلى الألياف المتبلورة عالية القوة. وتعتبر طبيعة مجال الربط بين الألياف وبينتها المترابكة عاملا أساسيا فى الأداء التركيبى إلا أنه مفهوم كيميائيا بدرجة ضئيلة. وسوف تودى البحوث إلى تطور هذا المجال إلى حد كبير.

التصوير الضوئى Photoimaging

هدف التصوير هو إنتاج وثيقة دقيقة ودائمة لانتطباع ذهني عن شىء أو منظر ما. ولقد تطور تشغيل هاليد الفضة - بتاريخ يمتد مائة وخمسون عاما - من عمليات معقدة يقوم بها أخصائون لديهم معرفة بسيطة بالكيمياء الضوئية إلى تسالية يمارسها بخيرة عدد هائل من الناس. ويسير مالك آلة التصوير على دعمتين واضحتين من البصريات والكيمياء لينتج صورة فى الحال - عادة دون أن يكون لديه ألقى إدراك لما يجرى فى داخل الكاميرا أو على سطح الفيلم. وتعطى النتيجة اتصالا شبه حى، وبهجة للناس، فى كل أنحاء العالم.

ويمكن تقسيم كيمياء عملية التصوير - بشكل مفيد - إلى الكيمياء الضوئية غير العضوية لهاليد الفضة، والكيمياء العضوية لعملية التحسيس [إيضاء الحساسية]، والإظهار [التحسيس] وتكوين الصبغة. وحين يستلم الإشعاع ببلورة دقيقة من هاليد الفضة فى الطبقة الحساسة للفيلم، تتكون صورة باهتة، يعتقد أنها تتكون من نرات قليلة من فاز الفضة. ويعمل فاز الفضة كحفاز لاخترال كل حبيبات البلورات الدقيقة تحت التأثير الكيميائى للمادة العضوية سهلة التأكسد "المظهر". ويبلغ حجم حبيبات هاليد الفضة النموذجى فى فيلم التصوير الضوئى نحو ميكرونا واحدا، ويعتبر التحكم فى حجم وشكل الجزيئات شىء هام. وعلى الرغم من أن هاليدات الفضة تكون حساسة للضوء فى النهاية للزرقاء اللطيف فقط، إلا أنه يمكن تنشيط الحبيبات عند أطوال موجية أعلى بواسطة صبغات محسسة على سطح هاليد الفضة. ويتم كساء هذه الجزيئات على سطح هاليد الفضة فى طبقات يقل سمكها عن جزء من ألف من المليمتر. ويتم الحصول على اللون حين تتفاعل الصيغة المؤكسدة من المظهر مع مركب عضوى آخر لتعطى صبغة لها التدرج اللونى المرغوب. ويتكون الأوان

الثلاثة الرئيسية، فقه يمكن الحصول على أحد عشر لونا. ويتضمن التصوير الضوئي الملون التقليدي عمليات كيميائية عديدة يتم التحكم فيها بحرص، بما فيها الإظهار، والتبييض، والتثبيت، والفضيل. وفي التصوير الضوئي الملون الفوري [الحظي]: الذي تخرج فيه الصورة مباشرة من آلة التصوير [غلابد من تجميع هذه الخطوات في صحيفة واحدة يمكن أن تعالج تحت الضوء الموجود بدون التحكم في درجة الحرارة. ويحتوي الفيلم الآلي التقليدي على أكثر من إثنتي عشرة طبقة، يبلغ سمك كل منها نحو ميكرونا واحدا. وتكون العوامل الكيميائية الفيزيائية - مثل الذوبان، والانتشار - حاسمة، مثلما تكون التفاعلات الكيميائية الحادثة في الطبقات المختلفة خلال عمليات المعالجة. ويصعب إدراك مدى راقى الكيمياء في التصوير الملون الفوري إذا أخذنا بعين الاعتبار سهولة استخدام آلة التصوير.

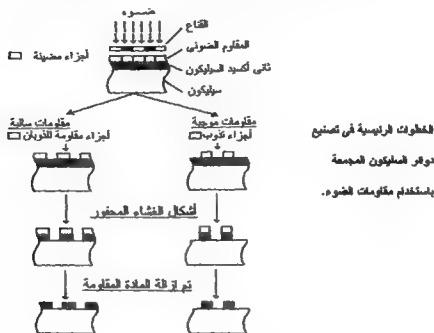
وفي هذه المنطقة الهامة من اقتصاد الولايات المتحدة الأمريكية، هناك إنجازات تقنية جديدة مستمرة في الظهور، تترلوح بين التصوير الذي يقوم به الهواء إلى استخدامات ذات متطلبات كثيرة ومتخصصة، كالمقاومات الضوئية المستخدمة في إنتاج أشباه الموصلات (انظر فيما يلي)، ومصح مولد الكرة الأرضية بالأشعة تحت الحمراء بواسطة الأمطار الصناعية. ولقد كانت الولايات المتحدة الأمريكية هي رائدة العالم في تقنيات التصوير الضوئي لسنوات عديدة في صناعة تظهر فيها جليا الصلة بقوتها في البحوث التطبيقية في الكيمياء الضوئية.

الأجهزة الإلكترونية الدقيقة Microelectronic Devices

لقد أحدثت من قبل ثورة الإلكترونيات الدقيقة تأثيرا هائلا في العالم الصناعي، ومن الواضح أن هناك المزيد في الطريق. وأحسن آلة معروفة هي المعالجات الدقيقة، وهي دائرة كهربائية معقدة بشكل مذهل ومجموعة وظيفية، ومبنية على قطعة صغيرة من السيليكون النقي، تسمى "رقاقة chip". وتحتوي بعض المعالجات الدقيقة وكذلك رقائق أجهزة الكمبيوتر الحديثة التي لها ذاكرة عالية السعة، على مئات الآلاف من أشباه الموصلات المفردة، أو مكونات أخرى في الحالة الجلمدة مكسدة فوق قطعة من السيليكون تبلغ مساحتها حوالي ربع بوصة مربعة.

وتصنع هذه الرقائق حاليا من سيليكون عالي النقاء، يحتوى على شوائب تم زرعها خصيصا لتكوين أجهزة مفردة ذات وظائف إلكترونية مرغوبة، مثل التكبير، أو التقويم، أو التحويل، أو تخزين معلومات منطقية بطريقة الفتح والنلق. ويتم حينئذ توصيل هذه الأجهزة الدقيقة "بأسلاك" معنية على نطاق مجهرى. ويعتمد تصنيع هذه الأجهزة المتقدة التعقيد بدرجة حرجة على أغشية عضوية رقيقة (يقل سمكها عن ميكرون واحد) حاسمة للإشعاع. وتشمل تقنياتها الكيمياء العضوية، والكيمياء الضوئية، وكيمياء المتبلمرات.

والسبب في اختيار هذه الأغشية هو السماح للشوائب أو "المضوسات dopants" بأن تضاف انتقائياً إلى السيليكون الذي يكون شكل الدائرة الكهربائية المرغوبة. ونظراً لوجود خطوات في هذه العملية تتطلب درجة حرارة عالية، فإنه يتم استخدام طبقة رقيقة من ثاني أكسيد السيليكون لحجب السيليكون الموجود تحتها. ويحدد هذا الغطاء الحاجب [القناع] إن كان السيليكون الموجود أسفله يتعرض للشمس. وتستخدم المواد العضوية المسماة مقومات الضوء لتكون الشكل الذي يتم نقله إلى طبقة ثاني أكسيد السيليكون هذى.



في التصوير بالطبع الحجرى photolithography الأصل من الطبع على الحجر - والمقصود هنا طبع شكل الدائرة عن طريق الحفر على رقيقة السيليكون شبه الموصل، تبدأ حدوث التغيرات الكيميائية في مادة المقاوم الضوئي بالتعرض للضوء. ففي هذه التغيرات، يتم كسر (أو تكوين) الروابط الكيميائية التساهمية عند مجموعات كيميائية حساسة للضوء متصلة بتركيب الفيليمر. وتؤدي هذه التغيرات في الروابط الكيميائية إلى حدوث ارتفاع (أو انخفاض) محلي في درجة ذوبانية المقاوم الضوئي في مذيب مناسب. وبالتالي فإنه بعد تعرض المقاوم الضوئي للإشعاع من خلال الغطاء الحاجب، فإنه يمكن إظهار صورة الغطاء الحاجب بمجرد الفصل في المذيب. وما لا يتم تقديره في العادة، هو أن هذه الذوبانية قد أمكن تحقيقها من خلال الكيمياء الضوئية المصممة بعناية للفيليمرات.

ولقد استطاعت مقومات الضوء العضوية الموجودة حالياً تحقيق الفصل بين عناصر الدوائر التي كانت هناك حاجة إليها في بداية السبعينيات، عندما كانت حدود ملامح الدائرة المنفردة نترول في مدى حجم من

ثلاثة إلى عشرة ميكرونات. إلا أن الرغبة المستمرة في الحصول على أجهزة أصغر تتطلب دوائر ذات ملامح أصغر وأصغر. كما أصبح واضحاً منذ عقد ماضى وجود حاجة إلى مقومات ضوئية جديدة، لأن المواد الحالية غير قادرة على تحديد ملامح الدوائر التي يبلغ حجمها ما بين ميكرونا واحداً وميكرونين، والتي سوف تظهر الحاجة إليها حالاً. ولقد أمكن تطوير هذه المواد بواسطة البحوث في مجال كيمياء المتبلورات، والكيمياء الضوئية، وكيمياء الإشعاع التي أجريت خلال العَدين الماضيين. ونظراً لأن عناصر هذه الدوائر لها أبعاد تقترب من الطول الموجي للضوء المستخدم عادةً في التصوير الضوئي (٤ر٠ ميكرونا)، فإن تأثيرات التشتت التي تسببها الخطوط والعلامات على الغطاء الحاجب تصبح هامة. ويمكن تقليل هذه التأثيرات باستخدام إشعاع له طول موجي أقصر. ومن ثم فقد تم بذل الكثير من الجهد من أجل التطور المعتمد للمواد المقاومة والحاصلة كيميائياً عند تعرضها لإشعاعات الضوء فوق البنفسجية قصيرة الموجة، وكذلك للأشعة السينية، بل والأشعة الإلكترونية بدلاً من الأشعة فوق البنفسجية طويلة الموجة المستخدمة الآن.

ويصنع الآن الغطاء الحاجب [للتقاع] نفسه بواسطة حفر الشكل المرغوب فيه كيميائياً في غشاء رقيق من الكروم المترسب على الزجاج. ويتم "كتابه" الشكل فوق غشاء مقاوم عن طريق تعريضه إلى شعاع إلكتروني يتم التحكم فيه بواسطة الكمبيوتر. ويستند تطور المواد العضوية المقاومة المستخدمة في تحديد الشكل [المطبوع] على الفلز إلى بحوث حديثة نسبياً. وهناك أنواع جديدة كثيرة من التفاعلات الكيميائية والمتبلورات مشاركة في ذلك، وما كان يمكن أن تتحقق تلك التقدّمات في تعقيدات الدوائر المجمعّة بدون توفر هذه المواد الجديدة، والتي لم يكن أي منها موجوداً - فعلياً - في عام ١٩٧٠. ومن أسئلة مقومات الشعاع الإلكتروني الجديدة، المتبلورات الناتجة من بلورة للكينات مختلفة تساهمها مع ثنائي أكسيد الكبريت. ولقد تم حديثاً فقط اكتشاف طرق تحضيرها وحساسيتها الإشعاعية.

وهناك اتجاه حديث في تحضير أشباه الموصلات، هو استخدام بلاتزما الفلز المتفاعلة الناتجة من أنبوبة تفريغ متوهجة بدلاً من محاليل سائلة لحفر المادة الموجودة أسفل الغطاء الحاجب المقاوم للضوء. ولا تستطيع معظم المواد العضوية مقاومة هذه الظروف العظيمة بدرجة كافية، ولقد تطلب الأمر بحوثاً كثيرة لتوفير عدد ضئيل من المواد المفيدة. ومن الصعب تصميم مواد لها التكمال الضروري من الخواص الفيزيائية والكيميائية. وسوف يجذب تطورها تقدّمات بحثية مستمرة في كيمياء المتبلورات، والكيمياء الضوئية، بما فيها كيمياء الليزر الانتقالية (متضمنة كيمياء المستحثة بالليزر).

كومبيوترات المقاييس الجزيئية Molecular-Scale Computers

لقد كان تصغير الأجهزة الكهربائية بشدة [إلى حد النمنمة] أحد العوامل الفعالة في التقدمات السريعة المدهشة التي جعلت للكمبيوترات الحديثة ممكنة. وتقترب أبعاد عناصر الدائرة في رقائق السيليكون الحالية من الميكرون الواحد؛ أي أنها تقع في مدى عشرة آلاف أنجستروم. وربما يكون تصنيع الأجهزة مجهرية الأبعاد - القائمة على طرق السيليكون وطرق أشباه الموصلات الأخرى - قد بدأ يصطدم بحواجز طبيعية مما يحد من التحرك نحو أجهزة أصغر. وسوف نحتاج بعد ذلك إلى فتوحات جديدة. وإلى أين نتوجه حين يتم اعتراض التكنولوجيات القائمة بحدود طبيعية؟ هل نستطيع مقاومة التفكير في عناصر الدائرة الجزيئية التي سوف تسمح لنا بالدخول في حدود العشرة آلاف أنجستروم. ونحن نتوجه بالتفكير إلى أجهزة كمبيوتر يتم فيها حفظ المعلومات - أو نقلها - في جزيئات منفردة، أو تجمعات من الجزيئات؛ ونضئ بذلك كمبيوترات على المستوى الجزيئي.

ويعطى استخدام عناصر الدائرة الجزيئية بتباعد مائة أنجستروما قدرة رسم [تجنية] في البناء ثلاثي الأبعاد، ترددات كلفتها مليون ضعف عما هو ممكن الآن. وتتراوح المواد التي تتم مناقشتها الآن من الميمبرات الموصلة للكهرباء والمخلقة بالكامل، إلى البروتينات الطبيعية. وقد تعتمد المحولات الجزيئية - التي تمثل عناصر الذاكرة الرئيسية في الكمبيوتر المقترح - على تحريك الشحنة في البولي أسيتلين، أو التمييز اللوني الضوئي، أو التوجه للجزيئي في الجوامد. ومما زالت الأفكار حول ربط العناصر الجزيئية بالعالم الخارجي غامضة.

ومن الطبيعي أن تولد المفاهيم الجريئة اختلافات مثيرة - وغالبا - عاطفية. إلا أن الحجج التي يسوقها أكثر المعارضين حكمة قد فُتحت أساسيتها (هل وتناقضت؟) مع الحقيقة الواضحة بأن معارضتهم للذكاء قد تم توليدها في العقل البشري، وهو كمبيوتر "يعمل مستخدما تماما ذلك التركيب محل الانتقال؛ وفي عصر تخليق مقاطع من الحمض النووي دنا DNA بالآلة، وتصميم الإنزيمات الاصطناعية في المختبر، فإنه يصبح مخجلا أن نقول أننا إن نستطيع أبدا محاكاة الدوائر العظيمة التي يعتمد عليها كل منا حين يقرأ ويتمتع هذه الكلمات المطبوعة، وربما يكون بعض الأفراد قد صنفوا - منذ عدة عقود قليلة مضت فقط - إقتراحا بأن إنسانا سوف يبطأ سطح القمر يوما ما، أو أنه سوف يمكن التحكم في الخصوبة عن طريق تناول قرص، أو أننا سوف نعلم بتكوين الحمض النووي دنا DNA، على أنه ضرب من الخيال العلمي. ولكن بما أننا تعلم أن الكمبيوترات الجزيئية هي مساعدات نمطية في كل الحيوانات - ابتداء من النمل وحتى الحمار الوحشي - فإنه قد يكون يكون من الحكمة تغيير السؤال من هل سيكون هناك نسخة معاكلة من الإنسان، إلى السؤال عن متى تأتي إلى الوجود، ومن هو الرائد الذي سوف يقوم بتطويرها. والسؤال عن متى؟ سوف تتم الأجوبة عليه في ضوء

البحوث الأساسية في الكيمياء. والسؤال عن من؟ سوف يعتمد على أى الدول تخصص الموارد المطلوبة وتكتنى الإبداع فى البحث.



الكمبيوتر الجوزى وقت العمل

الخلاصة

إن مجال الكيمياء فى الولايات المتحدة الأمريكية له أهمية صناعية واقتصادية عظيمة، وميزان المدفوعات الإيجابى، الثابت والمحسوس هو مؤشر على قوة جذيرة بالاعتبار. والتكثف المستمر للإبداعات التى تفيد المجتمع شيء مشجع. كما تجتذب جامعات الولايات المتحدة الأمريكية - وهى من أفضل الجامعات فى العالم - عاما بعد عام طالبا من كل أنحاء الدنيا للدراسات العليا، فأمريكا لديها الكثير فى صالحها. ويجب أن تعمل الولايات المتحدة الأمريكية بجد، وأن تكون خالصة لتحافظ على ريادةها فى ضوء هجم اجتماعية تودى إلى نظم مقاومة الابتكار، وفى ضوء قيود بيئية، ومتطلبات صحة وأمان، ومعدلات مرتبات مرتفعة، تزدى كلها إلى زيادة تكلفة المنتجات الكيميائية. وبالتالي، فإنه يتعين علينا أن نمر على الحصول على تبرير منطقى وموضوعى لأى قيود تضعها التشريعات بينما نحافظ على اهتمام متوازن بالقيم الاجتماعية الهامة المعقدة فى التنظيمات الحالية. ولابد أن نستمر فى تنشيط البحوث الأكاديمية والصناعية التى تحافظ على قاعدة المعرفة المدهشة والتى تجعل تقدمنا ممكنا. ويجب أن نتجنب بعضا من أخطاء العقول الشابة إلى مجال الكيمياء، حيث أنه لن يكون فعالا إلا مواصلة الطريق المنعم بالحياة والشاق للحفاظ على خطانا فى مجال الكيمياء الأساسية، وهذا ضرورى جدا لأى مجتمع على التقنية.

Chemical & Engineering News

"Engineering Plastics: More Products, More Competition" by David Webber (C. & E.N. staff), vol. 64, pp. 21-46, Aug. 18, 1986.

C₁ Chemistry: Growing Field Despite Crude Oil Drop" by J. Haggin (C. & E.N. staff), vol. 64, pp. 7-13, May 19, 1986.

"Marine Mining to Improve its Organization, Direction and Financing" by J. Haggin (C. & E.N. staff), vol. 63, pp. 63-67, Nov. 18, 1985.

"High Tech Ceramics" by H. Sanders (C. & E.N. staff), vol. 62, pp. 26-40, July 9, 1984.

Scientific American

"Advanced Materials and the Economy" by J.P. Clark and M.C. Flemings, vol. 255, pp. 50-57, October 1986.

"Composites" by T.-W. Chou, R.L. McCullough, and R.B. Pipes, vol. 255, pp. 192-203, October 1986.

"Electronic and Magnetic Materials" by P. Chaudhari, vol. 255, pp. 136-145, October 1986.

"Advanced Ceramics" by H.K. Bowen, vol. 255, pp. 168-177, October 1986.

الفصل الرابع

جبهات ثقافية فى الكيمياء

Intellectual Frontiers in Chemistry

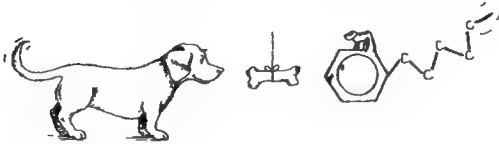
يتفق فيض من الفوائد من الكيمياء. وسوف يمدنا هذا الفصل
ببراهين وفيرة على أن هذه الفوائد سوف تزداد بشدة فى السنوات
القادمة. ويعود أساس هذه التوقعات المتفائلة إلى أن هذا وقت
مناسب للتقدم الفكرى فى الكيمياء. وتأتى هذه الفرصة من قدرتنا
المتطورة على استقصاء الخطوات الأساسية للتغير الكيميائى،
والقدرة على التعامل مع التعقيدات الجزيئية البالغة.

الزمن الذى يستغرقه تحريك الذيل

The Time it Takes to Wag a Tail

حين يشم كليك الأليف قطعة من العظم، فإن ذيله يبدأ فى الإهترار فى الحال، إلا أنه لابد أن يمضى بعض الوقت ليقيم الطرف الموجود فى أقصى الشمال بإرسال الأخبار إلى الجنوب حيث يتم تسجيل هذه الحادثة!! كم تستغرق - من الوقت - هذه الرقعة الشبيهة لتؤدى إلى الاستجابة السريعة فى الطرف الآخر. ويسأل الكيميائيون الآن أسئلة شبيهة بذلك تتعلق بجزيئاتهم الأليفه! إذا تم إثارة طرف فى جزيء، فكم يمضى من الوقت حتى يشارك الطرف الآخر من الجزيء فى الإثارة؟ وقد يحدد هذا الوقت صا إذا كانت هذه الإثارة سوف تنتج فى هيئة تفاعل كيميائى فى هذا الجزء من الجزيء، حيث تم حقن الطاقة، أو فى مكان آخر، أو أن يحدث التفاعل الكيميائى فى أى مكان على الإطلاق.

ولإجراء هذه التجربة، نحتاج إلى كلب جائع، ويد سريعة ممسكة بمسكة عظيمة، وعين سريعة تقرا ساعة الإيقاف. أما بالنسبة للجزيئات، فإن الموضوع أصعب كثيرا. ففى خلال السنوات الأخيرة فقط أصبح ممكنا قياس معدل تحرك الطاقة فى داخل الجزيء. إلا أن الكيميائيين لديهم الآن ليزر نبضى يعطى دفقات من الضوء لفترات قصيرة لدرجة تصل إلى جزء من مليون مليون جزء من الثانية (بيكو ثانية). وبمقارنة التقدير الكيميائى الذى يحدث فى زمن قدره بيكو ثانية واحدة إلى الزمن الذى يستغرقه التالى فى هز الذيل ومقداره ثانية واحدة، يماثل نفس الإسراع فى إعادة جميع الأحداث التاريخية منذ بناء الأهرامات فى عشر ثوان.



وتعطى لكليات الفيزياء مثلا لذلك، فكل جزيء من هذه الجزيئات لديه حلقة بزين جلمدة فى أحد طرفيه ومجموعة لتكيل مرنة فى الطرف الآخر. وفى درجة حرارة الغرفة، يتذبذب هذا 'الذيل' المرن ويتنقى تحت الإثارة الحرارية. إلا أنه حتى يتصرف مثل كلبنا الجائع فإن الجزيئات يجب أن تبرد إلى درجات حرارة

منخفضة جداً، بينما تتحاشى الكثافات. والتمدد الفائق بسرعة تفوق سرعة الصوت يجعل ذلك ممكناً. فحين يسلب غاز من خلال فتحة نفثة إلى تفريغ عال، فإنه يمكن تبريد الجزيئات إلى الصفر المطلق تقريباً. ويقدر جزيء بنزين الأكيل المحمول في مثل هذا التيار كل طاقته الاهتزازية، وبذلك يبدأ الذيل الجزيئي. ويتداخل الجزيء الجارء بعنء مع نبضة وجيزة من الضوء يلون تمتصه حلقة البنزين. وبتوليف اللون" بمرص فإنه يمكن وضع طاقة اهتزازية إضافية في الرأس بدون أى إثارة اهتزازية في الذيل. وعندئذ لابد وأن نراقب الجزيء لنرى كم يمضى من الوقت حتى يهتز الذيل. التفلور Fluorescence [تطلاق إشعاع ناتج عن امتصاص الإشعاع من مصدر آخر] يسمح لنا بأن نصنع ذلك. وحين يمتص جزيء ما الضوء الموجود في الفراغ، فإن الطريقة الوحيدة التي يستطيع بها التخلص من الطاقة هو إعادة بعثها. ويمكن تسجيل هذا التفلور بنظام سريع الاستجابة ليعطى طيفاً يحمل صورة نقص حكاية الذيل، مبيناً أين كانت الطاقة الزائدة في اللحظة التي تم فيها بعث الضوء. وتظهر هذه الجزيئات - التي تقوم ببعث الإشعاع في الحال بعد الإثارة - إهتزازاً في رأس الجزيء بينما يظل الذيل ساكناً. أما الجزيئات التي تبعث الضوء لاحقاً فيظهر طيف ابعثاتها أن الذيل يهتز. ولقد علمنا بهذه الطريقة أن الزمن اللازم لبيءا ذيل بنزين الأكيل في الإهتزاز يعتمد على مدى طول الذيل. وللهذه فقه كلما طال الذيل، كلما زادت سرعة الحركة في خارج الحلقة. وتظهر النتيجة ماذا يحدد سريان الطاقة خلال الجزيئات (كثافة الحالات*). وقد توضح هذه المعلومات يوماً ما عمليات الاحتراق، كما تعلمونا في مصنع كيماويلت راقية قيمة من الفحم.

٤ - أ التحكم فى التفاعلات الكيميائية

Control of Chemical Reactions

يعتمد النجاح فى الاستجابة لاحتياجات المجتمع فى نهاية الأمر على التحكم فى التغير الكيميائى، وهو تحكم يمكن تحقيقه بفهمنا للتفاعلية الكيميائية. واتسع هذا الفهم اليوم وتعمق بعملة [بسرعة متزايدة] مذهلة بسبب مجموعة متنوعة من طرق آلية حديثة قوية. وتسمح لنا هذه الأجهزة بأن نتوقف ونجيب على أسئلة أساسية حول كيفية حدوث التفاعلات، وهى أسئلة كانت بعيدة عن متناولنا منذ عِدّ مضى. وهى المسئلة عن التعجيل للحدث فى التقدم فى أغلب الجوانب الأساسية للتغير الكيميائى.

دينامية [ديناميكية] الجزيئات

Molecular Dynamics

الكيمياء هى العلم الذى يختص بالتغيرات التى تحدث حولنا حين تتحول مجموعة من الكمويات إلى مجموعة أخرى من الكمويات. إن هذا التغير - التفاعل الكيميائى - مفهوم على المستوى الذرى بمنظور أن هناك مجموعة من الجزيئات يعاد تنظيمها إلى مجموعة أخرى من الجزيئات، وتسمى دراسة هذه التحولات ديناميكا [دينامية] الجزيئات وهى تشمل:

التركيب الجزيئى، للتركيبات الهندسية الثابتة للجزيئات المتفاعلة والنتيجة.

الديناميكا الحرارية الكيميائية، وهى تشمل تأثيرات الطاقة التى تصاحب التغير

الحركية [الكينيتيكية] للكيميائية، الزمن اللازم لحدوث التفاعل.

تعتمد النظرية وراء كل السلوك الكيميائى على ميكانيكا الكم. وميكانيكا الكم هى الوصف الرياضى للذرات والجزيئات الذى ابتدعه "إروين شرودنجر" فى عام ١٩٢٦. وتعتمد هذه النظرية على صورة موجية لها القدرة على شرح كل الكيمياء الخاصة بهذه الذرة. وبالرغم من أن ذلك عرف منذ ما يزيد عن خمسين عاما، فإن أغلب القوة التنبؤية لميكانيكا الكم كانت بعيدة عن فهمنا لأن الرياضيات كانت صعبة لدرجة يستعصى حلها. وعلى النقيض من ذلك، فإن التقدم التجريبي على الجزيئات الثابتة كان سريعا للغاية. وهذا جلى من حقيقة أن الكيميائيين قد قاموا بتخليق مايزيد عن ثمانية مليون مركب، حضر ٩٥٪ (خمس و تسعين فى المائة) منها منذ عام ١٩٦٥. وعلى الجانب الآخر، فإن فهمنا لجوانب السرعة للتغير الكيميائى كان محدودا بخطوات تقاع سريعة جدا لدرجة لايمكن ملاحظتها.

والآن بدأ عصر جديد، فقد يزغت نظرية الكيمياء من التمهيط التجريبي مدعومة بقوة الكمبيوترات الحديثة. ولدينا في نفس الوقت طرق تجريبية تفتح الطريق لفهم البعد الزمني في التغير الكيميائي. وفي خلال العقود الثلاثة القادمة سوف نرى تقدمًا في فهمنا للكيناتيكية [حركية] للكيمياء بواقم أوجه التقدم التي حدثت في التراكييب الجزئية خلال العقود الثلاثة الماضية.

العمليات الكيميائية السريعة

Fast Chemical Processes

يبدأ التفاعل الكيميائي بمزج المتفاعلات وينتهي بتكوين المنتجات النهائية. وفيما بينهما قد تحدث خطوات متتابعة - بعضها في غاية السرعة. وحتى نفهم التفاعل بالكامل، فلا بد أن نستوضح كل الخطوات بين البداية والنهاية، بما فيها التعرف على كل الجزئيات الوسيطة المشاركة في هذه الخطوات.

لقد كنا لا نستطيع - منذ خمسة عشر عاما مضت - تتبع الجزئيات الوسيطة إلا إذا ظلت موجودة زمنا يصل طوله إلى جزء من المليون من الثانية على الأقل. ولقد زادت الدراسات المثيرة العديدة على هذا المقياس الزمني من شغف الكيميائيين لأنه أصبح واضحا أن عالما كاملا من العمليات يحدث بسرعة شديدة لا يمكن الإحساس بها عند هذا الحد الزمني. ولم يكن ذلك أكثر وضوحا عنه في الرغبة القديمة منذ قرون لفهم الاحتراق، وربما كان ذلك أهم أنواع التفاعلات التي عرفت.

ولقد وسعت مصادر ضوء الليزر هذه الأفاق التجريبية بشكل مثير للانتباه خلال العقد الماضي. وأحد القدرات الفريدة لها هو تقديم نبضات ضوئية قصيرة الدوام يتم بواسطتها فحص العمليات الكيميائية التي تحدث في أقل من جزء من المليون من الثانية، على طول المدى حتى نصل إلى جزء من مليون مليون جزء من الثانية (يعني ذلك أن نهبط إلى بيكو ثانية 10^{-12} ثانية). وفي الحالة الراهنة، يتعلم الفيزيقيون كيف يقصرون من دوام هذه النبضات لدرجة أقل، فقد تم توليد نبضات قصيرة الدوام لدرجة 10^{-13} بيكو ثانية (10^{-13} فمتو ثانية). وبدأت الدراسات الكيناتيكية في مجال 10^{-13} بيكو ثانية. وعند جزء من عشرة أجزاء من البيكو ثانية، فإن دقة التردد تكون محدودة بنحو 50 cm^{-1} بواسطة المبدأ الفيزيائي الأساسي - مبدأ اللايقينية [الارتباب] (انظر التسل الخامس - أ). وتكل هذه التطورات ضمنيا على أن الكيميائيين يستطيعون الآن فحص مزيج متفاعل على مقياس زمني قصير بالمقارنة بزمان الحياة لأي من الجزئيات الوسيطة للأنواع المشاركة. ولم يبدأ استغلال هذه القدرة الملحوظة إلا منذ وقت قصير.

ويضيف امتصاص الضوء المرئي أو فوق البنفسجي بواسطة جزيء. طاقة كافية لإعادة توزيع الإلكترونات الربط، وكذلك لإضعاف الروابط الكيميائية، وإنتاج توزيع فراغي جزيئي جديد. وقد يكون الناتج تركيب كيميائي عالي الطاقة يصعب الوصول إليه بواسطة تفاعلات الكيميائية التي يتم إثارتها بالحرارة، ولذلك فإن المستويات الإلكترونية المثارة التي تم الوصول إليها بامتصاص الضوء تمهد لعلام كيميائي جديد، بدلا فقط في فهمه ووضع موضع الاستخدام العملي.

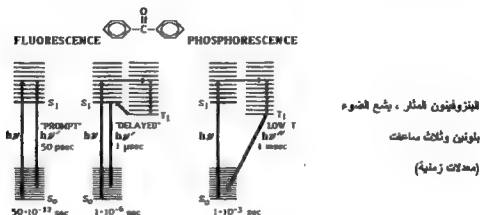
وحيث ينص جزيء ما الضوء، فإنه يكتسب طاقة. وأحد الطرق التي يستطيع أن يتخلص بها من الطاقة هو أن يعيد إشعاع الضوء، عادة بلون مختلف عن الضوء الممتص. وإذا حدث تبعث هذا الإشعاع بسرعة، فإن هذه العملية تسمى التفلور. وتعني كلمة "سرعة" زمن يتراوح بين ميكروثانية إلى بيكو ثانية. والضوء الأزرق المنبعث من لهب مصباح بنزن والعرض المألقت للأضواء الشمالية هي أمثلة للتفلور. وإذا حدث تبعث الضوء ببطء أكثر، فإنه يسمى الفسفرة. وتعني كلمة "بطء" زمن يتراوح بين ميلي ثانية إلى عدة ثوان أو حتى دقائق. وبعض عقارب الساعة التي تومض في الظلام، وكذلك الومض الأزرق لأممات المد والجزر في المحيط هي أمثلة للفسفرة.

ولدينا بعض الفهم الأساسي حول الاختلافات التي تسبب هذين السلوكين. فحين يشترك إلكترونان في رابطة كيميائية، فلا بد أن يكون لديهما دوران مغناطيسي عكسي (كما تم التعبير عنه في مبدأ باولي). إلا أنه لو أنصاف امتصاص الضوء طاقة كافية ليحرك أحد هذين الإلكترونين إلى جزء آخر من الجزيء، فإن مبدأ باولي أن يحد دوران الإلكترون أكثر من ذلك. ويمكن عندئذ للإلكترونين أن يتجها بعكس بعضهما بعضا، مثل مغناطيسين يلقي مجال كل منهما الآخر ليغطي الحالة "الأحادية". إلا أنهما يمكن أيضا توجيههما بشكل مواز بحيث يضلف المجالان المغناطيسان إلى بعضهما، وتسمى هذه الحالة "الثلاثية". ولقد تعلمنا أن نربط الفلورة بعمليات بعث الضوء التي تبدأ وتنتهي في الحالات الأحادية. بينما تتطلب الفسفرة التحرك من الحالة الثلاثية إلى الأحادية (أو العكس). وعلى ما يبدو فإن الحاجة إلى تغيير دوران الإلكترون تجعل تبعث الإشعاع أكثر صعوبة، ولذلك فهو يحدث بصورة أبطأ.

ولقد كان هناك زيادة ملحقة في قدرتنا على استيضاح ماذا يجري في هذه الحالات المثارة منذ وصول الليزر إلى المختبرات الكيميائية. فستطيع الآن إثارة مستويات معينة (بواسطة التحكم في لون الليزر، أو طوله الموجي)، كما نستطيع أن نقيس الزمن الذي يستغرقه حدوث إعادة الاتبعث (باستخدام نبضات ليزر ذات فترة دوام قصيرة جدا). ونستطيع أن نقيس أزمنة الحياة الإشعاعية حتى لأسرع عمليات الفلورة، ونستطيع - بقياس الطول الموجي المنبعث (التحليل الطيفي) - أن نرى مدى سرعة تحرك الطاقة في داخل الجزيء، وإلى أين

تذهب. وبذلك، نبدأ في مسح المستويات الإلكترونية ذات الطاقة العالية في الجزيئات وفهمها حتى يمكن استخدامها لفتح طرق تفاعلات جديدة.

والبنزوفينون، هو مادة تبين كيف تستخدم الليزرزات لسبر أغوار هذه المستويات العالية الطاقة. فحين يمتص محلول البنزوفينون في الكحول الضوء فوق البنفسجي عند طول موجي ٣١٦ نانومترا، فإنه يعيد بعث الضوء عند لونين مختلفين: عند أطوال موجية ٤١٠ و ٤٥٠ نانومترا. وإذا تم توصيل الضوء المثير (٣١٦ نانومترا) في نبضة ليزر دولمها ١٠ بيكو ثانية، فإنه يظهر انبعث ثوري عند ٤١٠ نانومترا، تتناقص شدته بزمان نصف - حياة ٥٠ بيكو ثانية. وهذا الإشعاع الفلوري يتم قباعة - على أي حال - بإشعاع أضعف، موزل عند ٤١٠ نانومتر إلا أنه بزمان نصف - حياة أطول (ميكرو ثانية). وهذا الإشعاع الفلوري الأبلأ يختفي عند درجات حرارة منخفضة، ويمكن استبداله بإشعاع فسفرة له موجات أطول، عند ٤٥٠ نانومترا، بل وله بزمان حياة أطول (مالي ثانية واحدة).



واستطاع الكيميائيون الضوئيون تفسير هذه الإحافات حول الحالات المثارة في البنزوفينون. فالامتصاص عند ٣١٦ نانومترا يصل إلى الحالة الأحادية (S_1) ولكن بطاقة إضافية توضع في الحركات الاهتزازية للبنزوفينون. وتتلاشى هذه الإثارات الاهتزازية بسرعة شديدة في الموائل (وتتلفى المنهب) حتى أن الإشعاع الفلوري الثوري عند العودة ثقية إلى الحالة غير المثارة (S_0) يظهر عند طول موجي أعلى (٤١٠ نانومترا). وعلى الصعيد الآخر، يظهر سلوك الجزيء عند درجات الحرارة المنخفضة أن البنزوفينون له أيضا حالة مثارة ثلاثية (T_1) يمكن الوصول إليها من خلال الحالة الأحادية S_1 وبمجرد شغلها فإن الحالة الثلاثية T_1 تبعث ضوءا فوسفوريا له بزمان حياة طويل مميز للانتقال الثلاثي - الأحادي ($T_1 \rightarrow S_0$)، ويبين اعتماد الإشعاع الفلوري المتأخر على درجة الحرارة، أن الحالة الثلاثية T_1 لها طاقة أقل من الحالة الأحادية S_1 ، ويحدد مقدار ذلك.

وتترواح أزمنة الحياة الخاصة بمجموعة السليكات التي تم توضيحها هنا من خمسين بيكو ثانية إلى مالى ثانية، أى أن الفارق عشرين مليوناً. وتكشف هذه المشاهدات عن الحالات المثارة للبنزوفينون ومعدلات الحركة بينها إن هذه المفاهيم لها دلالة هامة لأنه يمكن تطبيقها جميعاً فى عمليات التخليق الضوئى الطبيعى، وهى عملية يرغب العلماء بشدة فى التحكم فيها بصورة كاملة. وهناك أنواع أخرى عديدة من دراسات الزمن الحقيقية - المعتمدة على الليزر - للتفاعلات الكيميائية السريعة تجرى الآن وتشمل كيمياء الأزمرة، وانتقالات البروتونات، والتفككات الضوئية. وتعتمد بعض الظواهر التى سيأتى ذكرها فيما بعد أيضاً على استخدام أجهزة إثارة الليزر ذات النبضات القصيرة.

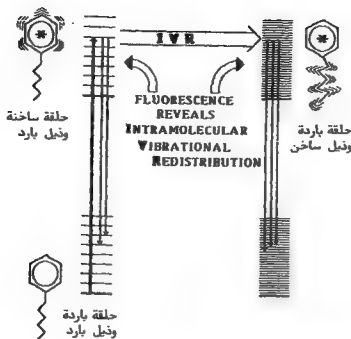
انتقال الطاقة وحركتها

Energy Transfer and Movement

إن الطرق المودية لحركة الطاقة فى جميع التحولات الكيميائية، هى عوامل محددة. فالمنافسة بين هذه الطرق تحدد مقدار ما يتم الحصول عليه من الناتج، وكذلك توزيعات حالة الناتج والمعدل الذى يقدم به التفاعل. وهذه المنافسة هامة جداً فى واجهات التلألؤ الثابتة (مثل مصابيح بنزن، المحركات النفاثة، ومحركات الصواريخ)، وفى الانفجارات، وموجات الصدمات، والسليكات الكيموضوئية.

وحين يصطدم جزيئان فى الحالة الغازية، فإن الطاقة الاهتزازية يمكن أن تنتقل من جزيئه إلى آخر. وعلى ذلك فإن جزيئاً متنبهاً "بارداً" قد يتم تسخينه مما يؤدي إلى تفاعله، أو أن جزيئاً متنبهاً "ساخناً" قد يتم تبريده ولذلك لا يستطيع التفاعل. لقد تم التعرف منذ زمن بعيد على هذه الانتقالات الطاقة الاهتزازية بين الجزيئات وفى دخالها كنتيجة للاصطدامات بينها كمحور لتحديد سلوك التفاعل فى التلألؤ. إلا أن التقدم كان بطيئاً لأن هذه السليكات كانت سريعة جداً لدرجة لا يمكن قياسها. والآن فتحت طرق عديدة متباينة - تعتمد كلها تقريباً على نظم الليزر - السبيل لتوفير بيانات حساسة تتصل بمسارات الطاقة ومعدلات سرعتها. وتسهل هذه البيانات بدورها الأسس لتطوير نظرية مفيدة. ويعادل مقدار ما عرف عن حركة الطاقة الاهتزازية فى الأوساط الخمسة عشر الأخيرة كل ما عرف عنها فى نصف القرن الذى سبقها.

حين أصبحت الليزرات المولدة متاحة تم استخدامها لإثارة اهتزازات معينة فى الجزيء. وصممت حينئذ تجارب لتسمح لنا بمراقبة تحرك هذه الطاقة الموضوعة بعناية فى أجزاء أخرى من الجزيء أو تحركها فى جزيئات أخرى إذا حدث الاصطدامات. وبمينا الإشعاع الفلورى بلمدى الطرق لتتبع حركة هذه الطاقة. فالضوء المعد تبعثه خلال الإشعاع الفلورى يحمل توقيعاً طيفياً يربط أى أجزاء الجزيء تهتز فى لحظة الانبعاث.



الاشعاع الفلوريسي يكشف إعادة توزيع الاهتزازات بين الجزئيات

ولقد حصلنا على لحد الأمثلة القاطعة من الدراسات الحديثة لألكيلات البنزين $C_6H_5(CH_2)_nCH_3$ حيث تتراوح n فيما بين واحد إلى ستة. ويشبه تركيب هذا الجزيء الشرغوف، حيث تحد n طول ذيله. وتمكننا أجهزة إثارة الليزر المولقة من أن نودع كميات محددة من الطاقة الاهتزازية في الطرف البنزيني من الجزيء البارد (في رأس الشرغوف). وحين يتم إعادة إشعاع هذه الطاقة فإن توزيعها الطيفي يظهر إثارة الاهتزازية في لحظة الإشعاع. وحيث أن هذا الانبعاث الضوئي هو عملية متقطعة بالوقت، فإننا نستطيع رصد حركة الطاقة من الموقع الأصلي للإثارة إلى باقي الجزيء. وتسمى هذه الحركة - في غياب التصانمات - إعادة توزيع الاهتزازات داخل الجزيء. *Intramolecular Vibrational Redistribution (IVR)* ويظهر الضوء المنبعث في البيكونوفاني الأولى أن الطاقة لم تترك بعد وحدة البنزين حيث تم امتصاصها. ويعتمد المقياس الزمني لظهور الإثارة الاهتزازية في الذيل الألكيلي على طول الذيل. فتتحرك الطاقة الاهتزازية عند $n = 4$ ، خارجا إلى الذيل في خلال ٢ إلى ١٠٠ بيكو ثانية. وعلى النقيض، فعند $n = 1$ (إثيل البنزين) فإنها تكون أبطأ ألف مرة، فهي تستغرق مائة فيكو ثانية أو أكثر. ولقد أصبح لدينا بالتالي دليلا مباشرا حول العوامل التي تحدد حركة إعادة توزيع الاهتزازات داخل الجزيء *IVR* في جزيء معزول.

من مستوى كيميائي إلى آخر

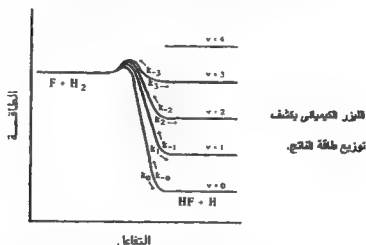
State to State Chemistry

حين يمتزج متفاعلات غازيان A, B، وينفصلان ليكونا ناتجين C, D، فإنه يتم تحديد حصيللة النواتج بالاحتمالات الإحصائية. وتشمل التقلبات المختلفة التي قد تحدث بين A, B، كل محركات الطاقة الممكنة، وأنواع مختلفة محددة من الإثارة، وكل الطرق التي يمكن أن تتوجه بها الجزيئات في الفراغ عند لحظة الاصطدام. وليست كل هذه الاصطدامات مجدية للتفاعل، فأغلب الاصطدامات لها طاقة قليلة جدا، أو أن الطاقة موجودة في المكان الخطأ، أو أن الاصطدامات قد حدثت في اتجاهات هندسية فراغية غير ملائمة. وإذا كان لنا أن نفهم تماما العوامل التي تسمح للتفاعلات الكيميائية بالحدوث، فلابد لنا من التحكم في محتوى الطاقة لكل متفاعل، ويعني ذلك التحكم في "الحالة" لكل متفاعل. وبالتالي فإننا نستطيع أن نغير - منهجيا - كمية الطاقة المتاحة للتفاعل ونوعها. ونود أن نرى في النهاية كيف يتم تسكين الطاقة المتاحة في النواتج. وتسمى هذه التجربة دراسة ديناميكية للتفاعل من "مستوى إلى مستوى"، ولقد كانت هذه التجربة بعيدة عن متناول يدنا تماما قبل عشرين عاما مضت. أما الآن - باستخدام التجهيزات الحديثة - فإن الكيميائيين يستطيعون إلقاء هذا الهدف.

لقد كشفت الجهود السابقة التي تعتمد على الوميض [لتألق] الكيميائي، جزءا من الصورة؛ وهو توزيع الطاقة بين النواتج. وعلى سبيل المثال، فحين تتفاعل ذرة هيدروجين غازية مع جزيء كلور فإنهما يكونان كلوريد الهيدروجين وذرة كلور. وتبعث نواتج هذا التفاعل ضوءا في مجال الأشعة تحت الحمراء. ويظهر التحليل الطيفي الناتج من هذا الضوء أن الطاقة التي يتم إطلاقها في التفاعل ليست موزعة عشوائيا بين النواتج النهائية. بل أن جزءا كبيرا منها (٣٩ في المائة) موضوع أصلا في ذنبية كلوريد الهيدروجين الناتج. ولقد أهدت هذه الاكتشافات جون بولاني (بجامعة تورنتو) نصيبا من جائزة نوبل للكيمياء في عام ١٩٨٦. وأدت هذه القياسات بطريقة مباشرة إلى إظهار أول ليزر كيميائي - ليزر استمد طاقته من انفجار الهيدروجين/الكلور. وتختلف أجهزة الليزر الكيميائي عن أجهزة الليزر التقليدية في أن الطاقة اللازمة لإنتاج ضوءها تأتي من تفاعل كيميائي بدلا من مصدر كهربائي. وأدت هذه البدايات إلى اكتشاف عشرات من الليزرز الكيميائية، بما فيها اثنين تكافئ قوتها للنظر في إمكانية استئثار الانتماج النووي (ليزر اليود) وإمكانية استخدامها حربيا في برنامج حرب الكوكب (ليزر فلوريد الهيدروجين).

وتتقرب الأشعة الجزيئية أكثر نحو فحص "مستوى إلى مستوى" فالشعاع الجزيئي هو دفق من الجزيئات تم إنتاجه بواسطة فرن ساخن مناسب، حيث توضع مادة في هذا الفرن، وحين تتصهر هذه المادة وتتبخّر، فإن البخار يوجه إلى الخارج من خلال ثقب دقيق ليكون شعاعا أحادي الاتجاه من الجزيئات. ويتم الحفاظ على

الضغط في خارج الفرن عند قيمة منخفضة للغاية - منخفضة إلى درجة لا تحدث عندها اصطدامات جزيئية. ويمكن توجيه الشعاع الجزيئي عندئذ إلى التفاعلات. وتسطح التفاعلات في هذه التجارب عند هذه الضغوط المنخفضة: 10^{-10} ضغط جوى، حتى أن كل جزيء متفاعل يصبح لديه فرصة صدام واحدة على الأكثر ليتفاعل، بينما تعتمد فرصة التوقع. وتخدم هذه الأجهزة الرقيقة على معدلات تفريغ لفئة القوة، ومصادر الأشعة الأسرع من الصوت، شديدة الكثافة، ومطابق الكتلة الحساسة للكشاف، ودوائر التوقيت الإلكترونية لقياس زمن الطيران. ولقد أصبح ممكنا - بهذا التحكم الهل - التحديد المسبق لمستوى الطاقة بكل جزيء متفاعل. ويمكن حينئذ قياس كل من احتمالية تفاعل معين وتوزيع الطاقة في التوقع. ولقد حصل يوان تسي لى (جامعة كاليفورنيا بيركلي) وداللى هرتشاخ (جامعة هارفارد) مناصفة على جائزة نوبل في الكيمياء لعام ١٩٨٦ لاستجلبهما مثل هذه التجارب الرائعة إلى الكيمياء.



وعلى سبيل المثال، لقد أوضحت دراسة حالة تفاعلا رئيسيا في احتراق الإثيلين. ولظهرت تلك التجارب للشعاع الجزيئي أن التفاعل المبدئي لذرة الأكسجين مع الإثيلين ينتج الجزيء CH_2CHO ذا زمن الحياة القصير غير المتوقع. ولقد أكدت الحسابات - باستخدام نقطة البداية هذه، أن ذرة لكسجين متفاعلة تستطيع أن تطلد ذرة هيدروجين من جزيء إثيلين بسهولة أكثر من تحريكها في خلال الجزيء. ويظهر هذا المثال للاحتراق التفاصيل الدقيقة التي نأمل أن نستعين بها في فهم التفاعلات الكيميائية.

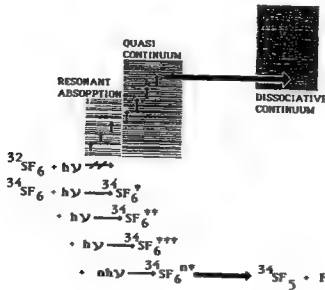
الفوتونات العديدة والإثارة متعددة [متضاعفة] الفوتونات.

Multiphoton and Multiple Photon Excitation

لقد اهتمت الكيمياء الضوئية - تقليديا - بما يحدث حين يمتص فوتون مفرد بواسطة ذرة أو جزيء. وهذا المجال الخصب هو المسئول عن تخزين الطاقة في عملية التخليق الضوئي؛ المصدر الجوهري للحياة كلها

على هذا الكوكب. وتمدنا الكيمياء الضوئية أيضا بطرق جديدة لتحضير مركبات عضوية - من خلال التحلل الضوئي - لنتنتج تنوعا من الجزيئات قصيرة الحياة التي تلعب أدوارا حاسمة في الالهب، وكوسائط في التفاعلات.

والآن، تصلينا الليزرات قوة ضوئية تفوق - عند تردد معين - عشرة آلاف مرة لوى المصباح الومضي التي بنيت على الإطلاق. ومن الواضح، أن هذه الأجهزة لا تقوم بمجرد تمدد حدود المصادر الضوئية التقليدية، بل تفتح أبواب لمعاملات جديدة حيث تتداخل الجزيئات مع هذه المجالات الكثيفة للفوتونات. فلى سجل المثال، فلن امتصاص فوتونين في ذات الوقت بواسطة جزيء واحد - عند شدة الضوء العالية - أمر يندر حدوثه إلى الحد الذي لا يمكن اكتشافه. إلا أن احتمالية هذا الحدث تزداد مع مربع شدة الضوء. ولذلك فلذا ضاعف الليزر من شدة الضوء بمعدل عشرة آلاف مرة، فلن فرصة امتصاص فوتونين تزداد بمقدار أربع مضاعفات أسية على فرصة امتصاص فوتون واحد. ويسمح لنا ذلك بإجراء تجارب نستطيع أن نقوم فيها بتحضير مستويات جزيئية لا يمكن الوصول إليها بفوتون واحد. وعلاوة على ذلك، فلن الطاقة الكلية الممتصة قد تكون كافية لإنتاج أيونات. ويفتح ذلك طريقا جديدا لكيمياء الأيونات، وهو مجال يكتسب اهتماما متزايدا من أجل اكتشاف تفاعلات بين الأقلاك الداخلية للجزيء والأيون، لأن الأيونات تمثل أمثلا رئيسية في البلازما [الوميض التفريغي] المتعلقة بالاندماج النووي. ولقد تم استخدام التآين ثنائي الفوتون للتعرف على جزيئات معينة في الظروف القاسية، مثل تلك التي توجد في الانفجارات والالهب، وبالقالي فلن أكسيد النيتريك، NO، أحد مكونات الدخان [الدخان الضبابي]، يمكن قياسه بسهولة في الالهب عن طريق إحصاء عدد الأيونات الناتجة بواسطة مجس ليزر دقيق التوليف. والمجس مولف بحرص شديد لدرجة أن الجزيء المرغوب فيه فقط، NO، هو الذي يستطيع امتصاص طاقة الضوء.



فصل النظير من خلال
الإثارة متعددة الفوتون

إلا أن أكثر اللحظات المشهودة لإثارة الفوتونات المتعددة جاءت مع تطوير ليزرات الأشعة تحت الحمراء لثنائي أكسيد الكربون التي لها قوة بالغة الشدة. وأحد أكثر الاكتشافات بقاء على الدهشة - في حقبة السبعينيات - أن جزيئا معزولا، نفع متواصلته الاهتزازية بالقرب من الإهتزازات المتناغمة (قريبة من الرنين) لتردد الليزر، يستطيع أن يمتص ليس فقط فوتونين أو ثلاثة، بل عشرات وعشرات من الفوتونات. وفي زمن قصير بالمقارنة بأزمة التصادم، فإنه يمكن امتصاص فوتونات كثيرة جدا لدرجة أن الروابط الكيميائية يمكن كسرها بالكامل بالإثارة الاهتزازية. ويسمى عادة هذا السلوك غير المتوقع الإثارة الفوتونية للمتععدة [المضاعفة] لتمييزه عن الإثارة ثنائية الفوتون (عديدة الفوتون).

ولقد أثر هذا السلوك مجموعة كبيرة من الدراسات حول تسليب الطاقة خلال جزيئات مثارة عديدة الذرات. ولقد بدأت العديد من التفسيرات - والتعطيلات - للجزيء باستخدام الإثارة متعددة الفوتونات. إلا أن أهمية الاستخدامات العملية لهذه الظاهرة ربما تكون قد حجب [أهمية] الفهم الذي اكتسب منها. ويعتمد امتصاص الأشعة تحت الحمراء على الحركات الاهتزازية التي تكون تردداتها حساسة للكتلة الذرية. ونتيجة لذلك، فإن الليزر المؤلف يمكن استخدامه لكسر هذه الجزيئات المحتوية على نظائر خفيفة دون غيرها، تاركة خلفها الجزيئات الأخرى - وهي طريقة جديدة لفصل النظائر. وعلى سبيل المثال، فإن الديوتريوم يوجد بنسبة ٠.٢٪ (إثنان من مائة في المائة) في الهيدروجين الطبيعي. إلا أنه يمكن - بواسطة الإثارة الفوتونية المتعددة - استخلاص هذه النسبة الضئيلة باستخدام ثلاثي فلوروميثان CF_3H . وقد أظهرت هذه العملية أنها تفضل إثارة CF_3D عشرة آلاف مرة عن إثارة CF_3H . ويمكن أن يكون لذلك أهمية عظيمة كمصدر للديوتريوم حيث أن "الماء الثقيل"، D_2O ، يستخدم بكميات كبيرة في بعض المفاعلات النووية.

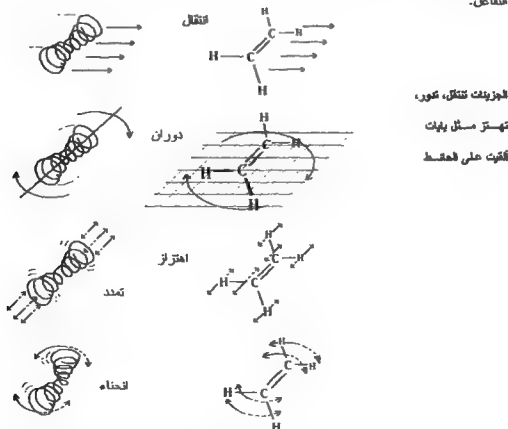
بل والأكثر دلالة هو فصل نظير الكبريت من خلال إثارة سلس فلوريد الكبريت SF_6 ولقد أعطى هذا المركب الغازي أول دليل مقنع على أن إثارة الفوتون المتعددة قد حدثت فعلا بسرعة كبيرة لدرجة أنه يمكن تجنب إنتقال الطاقة التصادمية. والاستخدام الناجح لسلس فلوريد الكبريت، SF_6 ، في فصل نظير الكبريت قد يكون ذا دلالة هامة في التاريخ الإنساني. فقد كانت المادة الغازية التي تم استخدامها دائما في العمليات الصعبة لفصل نظائر اليورانيوم هي سلس فلوريد اليورانيوم UF_6 . ولأن سلس فلوريد الكبريت SF_6 وسلس فلوريد اليورانيوم UF_6 لهما تركيبان جزيئيان متماثلان، فإن لهما أشكال اهتزازية متشابهة. وبالتالي فإن إثارة الفوتون المتعددة قد تقدم طريقا جديدا، وأكثر بساطة لفصل نظائر اليورانيوم التي يحدث لها تشتط نووي. يعتمد ذلك - بالطبع - على إيجاد ليزر قوى ذي كفاءة مناسبة عند الترددات المنخفضة التي يمتصها سلس فلوريد اليورانيوم UF_6 . وسوف يؤدي ذلك إلى سهولة الوصول إلى المكونات الضرورية للطاقة النووية - وإلى

التفاعل النووي - مع الأمف - أيضا، حيث يمكن ان تؤدي هذه الطريقة إلى مخاطر زيادة انتشار التسليح النووي.

كيمياء إنتقاء الحالة

Mode-Selectivity Chemistry

حين يصطدم جزيئان مع بعضهما بعضا، فقد يسبب عصف الصلصة إعادة تنظيم ذراتهما لتكون جزيئين جديدين (يعنى ذلك أن تفاعلا قد يحدث). ويكاد يتطلب هذا النتج دقما أن يحتوى الاصطدام الجزيئى على حد أدنى من الطاقة، يكفى لكسر بعض الروابط فى المتفاعلات لتكوين روابط جديدة فى النواتج. وتحدد هذه الطاقة الدنيا - طاقة التنشيط - معدل التفاعل، وهى المسئولة عن حدوث التأثير الكبير للحرارة على معدلات التفاعل.



وبالرغم من ذلك، فإن السؤال عما إذا كان هناك تفاعل سوف ينجم عن اصطدام جزيئى قد تحول ليشمل أكثر من مجرد وجود طاقة كافية. وهناك أيضا السؤال عما إذا كانت طاقة الاصطدام توجد فى الصورة الصحيحة. ولنفهم ماذا يعنى ذلك، فلنعتبر باليا أننا ليرتطم بالحائط، فحين يرتد، فإنه سوف يتحرك خلال

القضاء مصحوبا بطاقة ذات أنواع عديدة، وهي طاقة من الطراز القديم للطاقة الحركية تسمى الطاقة الانتقالية. وبالإضافة إلى ذلك فإن هذا الياى سوف يدور فى القضاء. وهذه أيضا أحد أشكال طاقة الحركة تسمى الطاقة الدورانية. ويحتدز فى الياى سوف يلتوى ويتكَبَّب ذهابا وإيابا، وتتكون هذه الطاقة الاهتزازية من كل من طاقة وضع وطاقة حركة. وتحمل الجزيئات الطاقة بنفس هذه الطرق تماما. ولما كان حديثنا عن يليات السرير أو الجزيئات، فإن اتجاه الحركة الانتقالية، ومحاور الدوران، ومواقع اتصالات اليات (الروابط فى الجزيئات) تسمى درجات الحرية. والطاقة الكلية فى التصادم، هى مجموع كل هذه الأشكال من الطاقة - بصورها الانتقالية، والدورانية، والاهتزازية - فى كل من الجزيئين.

ولقد تسأل الكيمقيون طويلا عما إذا كان من المهم معرفة أى درجات الحرية تحمل الطاقة فى التصادم الفعال. فإذا كانت كل هذه الطاقة فى شكل طاقة انتقالية، فإن الجزيئات تكون قريبة من بعضها بعضا لوقت قصير فقط. وإذا جابت نفس الكمية من الطاقة إلى التصادم كاهتزازات فى أغلبها، فإن الجزيئات تتحرك نحو بعضها بعضا ببطء، إلا أن الروابط التى يجب كسرها تتكَبَّب بسرعة الآن. فهل هذا فعال بشكل أو آخر؟

لقد أصبح من الممكن - فقط منذ أن امتلك الكيمقيون الليزر - البحث عن إجابة لهذا السؤال الأسسى. فنستطيع - بواسطة الليزر عالية القوة، دقيقة التوليف - إثارة إحدى درجات الحرية الخاصة لجزيئات عديدة فى عينة ضخمة. وطالما أن هذا الموقف مستمر، فإن هذه الجزيئات تتفاعل كما لو أن درجة الحرية الخاصة هذه عند درجة حرارة مرتفعة جدا، بينما تكون باقي درجات الحرية الجزيئية باردة. وتستطيع كيمياء هذه الجزيئات أن تبين لنا أهمية درجة الحرية الخاصة فى إحداث التفاعل. ويسمى ذلك كيمياء الحالة الانتقالية.

وتتقضى كل من التفاعلات أحادية الجزيء ودراسات الشعاع الجزيئى للتفاعلات ثنائية الجزيء (تفاعل جزيئين) هذه المشكلة، حيث تتطلب التفاعلات أحادية للجزيء جزيئا واحدا فقط، وبالتالي فالتصادمات غير مطلوبة. ويمكن عند ضغوط منخفضة بدرجة كافية، دراسة تأثيرات الإثارة الانتقالية على الفاعلية. وتتجنب تجارب الشعاع هذه المشكلة بإعطاء كل جزيء فرصة واحدة فقط للتصادم، ثم ملاحظة تلك الاصطدامات التى ينتج عنها التفاعل دون غيرها. وعلى أى الأحوال فإن التفاعلات انتقالية الحالة لا تأتى بسهولة من هذه التجارب، والمشكلة فيما يبدو هى أن إعادة التوزيع الاهتزازى (IVR) يحدث خلال الجزيئات حتى بدون اصطدامات. ولهذه المشكلة أهمية أساسية فى الديناميكا الجزيئية لدرجة أنها ستكون أحد أهم موضوعات الدراسة فى العقد القادم.

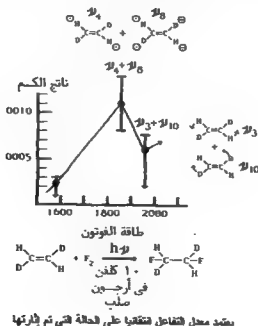
وهناك دليل - على أى الأحوال - على وجود كيمياء انتقاء الحالة لجزيئين فى بيانات معينة من الغاز الخامل المتجمد. ويكون المناخ فى هذه الحالة باردا جدا (١٠ كلفن) لدرجة أن الجزيئات النشطة يتم إمسакها فى حالة سكون. فهى تتجمد فى تصادم ممتد، بارد، كما يتم إيقاف الحركة الدورانية. وعلى سبيل المثال، فإن

الفلورين، F_2 ، والإيثيلين، $H_2C=CH_2$ ، المعلقين في أرجون صلب عند درجة حرارة ١٠ كلفن لا يتفاعلان إلى أن يتم إثارة إحدى الحركت الإهتزازية للإيثيلين بليزر مواف على نفس الرنين. ولقد وجد عندئذ أن لكلا الحركت الإهتزازية هي تلك التي تشوه السطح [الاستواء] الجزيئي. وهذا يستحق الإشارة لأن هذا النوع من التشوه يؤدي إلى تغيير الشكل الجزيئي نحو الشكل غير المسطح للمنتج النهائي الشبيه بالإيثان.

الحسابات النظرية لمسطوح التفاعل

Theoretical Calculations of Reaction Surfaces

لقد عرفت معادلات شرودنجر الكيميائية لميكانيكا الكم زمنا طويلا بأنها تصف جميع الأحداث الكيميائية. إلا أن ميكانيكا الكم قد تم استخدامها في الكيمياء نوعيا فقط، أو مع إجراء تقريبات حسابية شديدة لأن المعادلات كانت صعبة لدرجة لا تمكن من حلها باستثناء حالات لمسطح الجزيئات (مثل H_2 ، H_2^+). وتقوم أجهزة الكمبيوتر الحديثة بتغيير ذلك. فيمكن حساب تركيب أى مركب جزيئي وثباته - حتى ذرات الصنفوف الثلاثة الأولى (في الجدول الدوري للعناصر) [كربون، نيتروجين، أكسجين، فلور] بالإضافة إلى أعداد مختلفة من ذرات الهيدروجين - باستخدام أجهزة الكمبيوتر الموجودة اليوم. وتفتح هذه القدرة دراسة مواقع عديدة للكيميائيين ليست متاحة للقياسات التجريبية. ويمكن الآن فهم وسائط للتفاعلات قصيرة الحياة، والحالات المثارة، بل حتى حواجز الطاقة، بالنسبة للتفاعلات الخاصة بالجزيئات الصغيرة عديدة الذرات على الأقل.



طرق تفاعلات جديدة

New Reaction Pathways

إن فهمنا المتزايد للتفاعلية الكيميائية وتحكمنا فيها، يمنا بطرق جديدة للتفاعل في الكيمياء التخليقية التي تؤدي دون شك إلى مركبات جديدة وعملية جديدة، وتلعب الطرق الآلية القوية - مرة ثانية - دورا محوريا. فيستطيع الكيميائيون التخليقيون الآن التعرف بسرعة ودقة على تكوين وتركيب نواتج التفاعل. وهذا يجعل بشدة من تطوير طرق تحضير جديدة.

الكيمياء العضوية Organic Chemistry

تشمل الكيمياء العضوية اليوم ثلاثة مجالات محل الاهتمام. يتعلق أول هذه المجالات بفصل مواد من الطبيعة وتشخيصها وتحديد تركيبها. وبالتالي فإنه قد تم التعرف على منتجات طبيعية جديدة - الألكالويدات والتربينات من النباتات، والمضادات الحيوية من الكائنات الدقيقة والطحالب، والبيبتيدات والبولي نيكليوتيدات من مصادر حيوانية أو أنحمة. وتسمح لنا الطرق الكروماتوجرافية بتقوية وتشخيص المواد - التي توجد بكميات ضئيلة للتركيز - من خلطات معقدة، ولذلك فإن العاملين في كيمياء القرمون يفصلون بيقنظام كميات ميكروجرامية من هذه الجزيئات البيولوجية الفعالة. ويكمن التحدي التالي في تحديد تكوينها، وتركيبها الكلي، وتركيبها المجسم ثلاثي الأبعاد. وهنا يلعب الرنين النووي المغناطيسي، ومطياف الكتلة، ودراسة البلورات بالأشعة السينية، أدورا رئيسية. فيمكن أن تعطي مائة نانو جرام (10^{-10} جرام) فقط من المادة معلومات أساسية حول عدد الروابط الجزيئية وأنواعها باستخدام الرنين النووي المغناطيسي NMR للبروتون. كما يمكن أن يساهم مطياف الكتلة باستخدام كميات تصل إلى مائة بيكو جرام (10^{-13} جرام) في التمهيد لمعرفة الأوزان الجزيئية التي تصل إلى ثلاثة عشر ألفا ذقة، كما يعطي من خلال أشكال التكسير معلومات كاشفة [إحشاءات] عن التركيبات الداخلية. ثم إذا توفرت عشرة ميكروجرامات أو أكثر من مادة متبلورة، فإن كل تفصيلة مجسمة للتركيب - مثل المسافات بين الذرات، زوايا الروابط، وأي علاقات ممارسة موجودة - سيتم كشفها من خلال رؤية طيف الأشعة السينية.

والمجال الثاني الرئيسي الهام هو مجال الكيمياء العضوية الفيزيائية، وهو يسعى إلى ربط التغيرات في السلوك الفيزيائي والكيميائي والطيبي للمركبات العضوية مع التغيرات في التركيب الجزيئية، و يتناول المسارات التفصيلية التي تتحول بواسطتها التفاعلات إلى نواتج - ويتكهن بأى من الأنواع الوسيطة أو التراكيب الموجودة، كما يحدد كيف يتأثر مسار التفاعل بظروف المذيب، والخلطات، والحرارة، وتركيز

أيون الهيدروجين (pH). وهو يوفر إطاراً نظرياً يمكن التكهن من خلاله بسلوك مواد ليست معروفة بعد وطرق تحضيرها المفيدة.

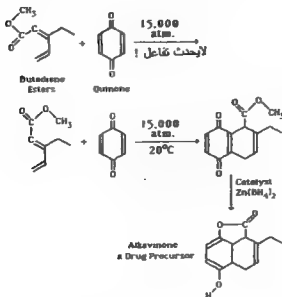
والمجال الثالث، للتخليق، هو عملية ذات استراتيجية إبداعية يولجها تحديان متزامنان؛ هما: توفير منتجات طبيعية مفيدة إنشائية، وتخليق مواد جديدة ومفيدة لا توجد في الطبيعة. ولذلك، فإن آلاف الأبطال من حمض الاسكوربيك (فيتامين C) يتم تحضيرها سنوياً بدرجة نقاء تتناسب الاستهلاك الأسمى حتى يحصل المجتمع على إمداد مستمر وفير من هذه المادة الصحية. كما يتم تحضير كميات أقل من مركب 5-Fluorouracil للسرطان في الوصفات الطبية، فهو دواء اصطناعي شديد الفاعلية في علاج سرطانات معينة.

وتتطلب مقابلة هذه التحديات تطويراً إبداعياً لتلصق التفاعلات العضوية. فقد كانت الاستراتيجيات التخليقية تعتمد فقط - منذ عدة قرون مضت - على الاختيارات الماهرة من بين مجموعة من التفاعلات المعروفة من قبل. ويتم تحديد مدى التفاعلات المنطقية مسبقاً مثل النفقات في مباراة الشطرنج. ولقد أصبح من الممكن - مع تطور منطق آلية التفاعلات، التي تصنف فيها التفاعلات طبقاً للآلية التي تعمل بها - لاختراع تفاعلات جديدة الآن لأهداف تخليقية محددة. ولقد حقق التخليق العضوي نجاحات قوية باستخدام هذه العملية المنطقية.

ولقد حدث في نفس الوقت امتداد خلاق ومثمر في الأسس التي يتم بها تنفيذ التفاعلات. ومثال لذلك تحضير بيبتيدات في الحالة الصلبة التي تصاف فيها الأحماض الأمينية في تتابع محدد تنتج البيبتيد المرغوب. وأجرى كل ذلك تحت إشراف تساهمي مع دعامة متبلرة غير قابلة للذوبان. ويتم استخدام تحضير هذا المتبلر المرتبط البيبتيدى عملياً لتخليق هرمونات هامة ومواد بيبتيدية منظمة للحياة. ويتم الآن استكشاف بعد مختلف نوعاً، وهو الضغط. فيمكن إزالة الإتران ليجند نواتج ذات تراكيب مدمجة خلسة، كما يمكن للتكرار في بعض الأحيان على حواجز التنشيط للإسراع الانتقائي لعملية مرغوبة. وتطوينا إحدى الخطوات في تخليق الكالفيون Alkalinone. المستخدم في تحضير أدوية معينة - مثلاً لذلك. فسوف يتفاعل الكالفيون - عند خمسة عشر ألف ضغط جوي ودرجة حرارة العرفة مع إستر البيوتالدين المركب بطريقة صحيحة ليكون الإستر ثنائي الحلقة المرغوب. وتتجنب هذه العملية تماماً التراكيب البديلة غير المرغوبة، التي قد تتكون إذا استخدمت الحرارة العالية لتكون العامل المتغير المتحكم في التفاعل بدلاً من الضغط العالي.

ولم يحدث تقدم له دلالة بعيدة التأثير أكثر مما حدث في قدرتنا على التحكم في التفاعلات الجزيئية في البعد [الفراغ] الثالث. ويمكن تقسيم هذه الجبهة - الكيمياء المجسامة [الفراغية] - إلى قضيتين تتصلقان بشكل السطح (الطبولوجيا) و"العمارة"، ولقد سميت الأولى الكيمياء المجسامة "النفسية"، وسميت الثانية الكيمياء المجسامة "المطلقة". ويتطلب إنتاج طبولوجيا جزيئية خاصة تحكماً فنياً في العلاقات الجزيئية في الفراغ أثناء

التفاعلات. وعلى أية حال، فإن هذا التحكم الفراغي لا يمكن عادةً إلى علاقات تختلف فقط في شكل مصورة المرآة [في الممارسة أو الكيرالية]، فحين تكون التركيب الجزيئية للمارئة اليمينية أو اليسارية ممكنة، فإن أغلب التفاعلات الكيميائية سوف تنتج مزيجاً من الإثنين.



رفع الضغط يمكن أن يؤدي إلى التكاثر

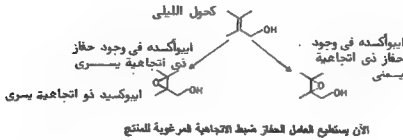
التفاعلات المرغوبة وتسمريها.

من الطبيعي ألا يناسب تفاعل الديد اليسرى الديد اليميني، ولذلك فهو لا يستطيع أن يؤدي وظيفة تفاعل الديد اليميني. ونفس القياس في الطبيعة فإن مفهوم "الممارنة" للتركيب الجزيئي أهمية حاسمة. ولابد أن يكون للجزيئات البيولوجية التراكيب السطحية (الكيمياء المجسامة النسبية)، إلا أنها حتى تكون مؤنية لوظيفتها، فإن الطبيعة تصر هي الأخرى على اتجاهية ممارنة معينة (الكيمياء المجسامة المطلقة). والتفاعل الجزيئي "الديد اليميني" يستطيع أن يلعب دوراً حاسماً في تفاعل بيولوجي بينما يكون نظيره "الديد اليسرى" عديم التفاعلية تماماً - أو الأسوأ من ذلك - أنه قد يأتي كيميائياً غير مرغوب فيها.

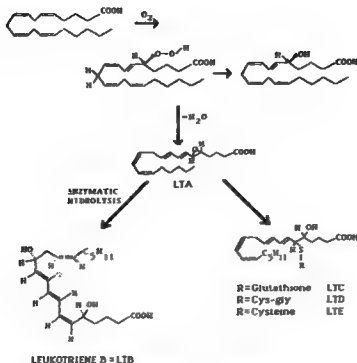
ومع أن فكرة الكيمياء المجسامة قد تم إدراكها منذ قرن تقريباً، فقد تحققت تقدمات رئيسية خلال العقد الماضي. وفي إحدى الطرق، يتم توصيل جزء إضافي من الجزيء له اتجاهية ممارنة محددة بالتفاعل. فإذا وضع هذا المماريء الإضافي في المكان الصحيح، فإنه يستطيع أن يتحكم في اتجاهية النواتج التي تأتي من هذا التفاعل. ويتم إزالة هذا الجزء الإضافي حينئذ من الناتج، ثم يعاد استخدامه في دورة أخرى. وتحضر بعض البروبيولات المحددة الاتجاه الفراغي، ذات المجسامة النوعية [المحددة الاتجاه للتجسي] بهذه الطريقة وتستخدم فيما بعد كبلانلات لعمل جزيئات بيولوجية أخرى. بل والأكثر إثارة هو استخدام الحفازات اللامتعلقة (الكيرالية) لتوجيه ممارنة المنتجات. ويعتبر الاختزال اللامتعلق خطوة جوهريّة في التحضير الصناعي

للمعامل الهام ل - دوبا (L-dopa) المضاد لمرض الشلل الرعاشي. وأحد التطبيقات الأكثر شيوعا هو تطوير الإبيوكسيد للامتزاق من خلال الحفز اللامتزال. فحين يتم إدخال ذرة لكسجين بالقساوى فى أى من وجهى رابطة كربون - كربون مزدوجة لإنتاج الإبيوكسيد، ينتج مركبان لهما صورتا مرآة متصلتين ببعضهما بعضا. ويمكن الآن - باستخدام حفاز كيرالى رخيص الثمن وقابل للتكوين [إعادة الاستخدام]، تحضير أى من هذين التطويرين الجسمائين المرغوبين. ويمكن استخدام الإبيوكسيد نوعى الجسمانية الناتج فى مسارات تخليقية عديدة ، لجلب خواص الاتجاهية اليسرى - لواليمنى وحافظا لياها. ولقد تم فى استعمال تطبيقي رئيسى لهذه الطريقة تخليق جميع السككر سداسية الكربون التى تنتج طبيعيا، بالاتجاهية التى تفضلها للطبيعة تماما.

ويمكن رؤية دلالة هذه الجبهات الجديدة للتخليق العضوى فى الاستعمالات الصحية التطبيقية. فظهر على سبيل المثال أن البروستاجلاندينات - وهى عجلة من الأحماض الدهنية تحتوى على عشرين ذرة كربون وتشمل حلقة خماسية - تؤثر فى نشاط الهرمونات، وبالتالي فإن لها تأثيرات هامة فى الجسم تفرح بين تنظيم سريان الدم وإثارة مولد الطفل. ونعلم الآن تركيب العديد منها، ونفهم تخليقها بيولوجيا ومعمليا. ويبدأ تخليقها فى الطبيعة بأحماض دهنية عديدة غير مشبعة تعتبر مطلبا طبيعيا فى طعام الثدييات.



ومن المدهش أن نفس هذه الأحماض الدهنية المتيلمة غير المشبعة تعتبر نقاط بداية مفيدة لتحضير عجلة أخرى من الجزيئات، الليكوترينات leukotrienes، ولها توقعات كدمنة هائلة فى استخدامات دوائية متعددة، بما فيها التحكم فى الربو [الحساسية الصدرية]. وتعتبر قدرة الكيمياء على تحضير البروستاجلاندينات والليكوترينات - المعدلة كيميائيا - للاختبار البيولوجى اقتصارا للكيمياء العضوية التخليقية. وتكصل الإنجازات البعيدة التأثير المعادلة بتحضير مركبات آمنة للتحكم فى الإنباب (مثل مركبات ١٩ - نورسترويدات 19-norsteroids و ١٨ - هوموسترويدات 18-homosteroids)، ومضادات حيوية جديدة (مثل مركبات السيفالوسبورينات المعدلة cephalosporins والثيناميسينات thienamycins)، وعقاقير الضغط المرتفع (أدوميت Aldomet)، والقرحة (إسيميدين cimetidine والتاجمت Tagamet).

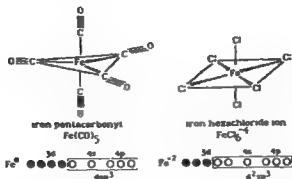


التخليق الحيوي للليكوترينات

الكيمياء غير العضوية Inorganic Chemistry

هناك الآن إثارة فكرية عظيمة في الكيمياء غير العضوية، يقع الكثير منها على الحدود الفاصلة مع التخصصات الشقيقة : الكيمياء العضوية الفلزية، والكيمياء الحيوية غير العضوية، وكيمياء الحالة الجامدة، والكيمياء الجيولوجية الحيوية، ومجالات أخرى متاخلة. وعلى سبيل المثال، فإن هناك وعياً متزايداً بالأنوار الحامسة التي تلعبها العناصر غير العضوية في الأنظمة البيولوجية. فالكائنات الحية - بصرف النظر عن كونها عضوية بالكامل - تعتمد بدرجة حساسة على الأيونات الفلزية الموجودة في الجدول الدوري للعناصر. وتلعب بعض الأيونات الفلزية أدواراً هامة في هذه العمليات البيولوجية الأساسية، مثل نقل الأكسجين واستهلاكه (الحديد في الهيموجلوبين)، واستصاص الطاقة الشمسية وتحويلها (المغنسيوم في الكلوروفيل، والمنجنيز في النظام الضوئي II، والحديد في الفروكسين، والنحاس في البلاستوسيانين)، والاتصال بين الخلايا من خلال الإشارات الكهربائية (الكالسيوم والبوتاسيوم في الخلايا العصبية)، وانقباض العضلات (الكالسيوم)، وتحفيز الإنزيم (الكوبالت في فيتامين ب12). ولقد أدى ذلك إلى نهضة في النشاط البحثي في كيمياء غير العضوية للمنظومات البيولوجية. ولقد بدأنا في فهم التركيب التي تحيط بذرات الفلز، وكيف تمكن هذه التركيب ذرات الفلز من التفاعل بهذه الحساسية مع التغيرات الحادثة في تركيز الأيون الهيدروجيني pH، وضغط الأكسجين، ومحلات ومقبلات الإلكترون.

وسوف تتبع الإجابات على العديد من هذه الأسئلة الحلوسة من المجال التشط للكمياء العضوية النظرية. ويستعين صناع الجزيء في هذا المجال بأحدث طرق التحليل الطيفي، وتشقت الأشعة السينية، لكشف الأشكال غير المتوقعة للروابط وترتيبها. وقد أعطت عاقلة كبيرة من المركبات "المشطورة" Sandwich * مثالا لذلك نجمت عن اكتشاف الفروسين، وهو مركب توجد فيه ذرة حديد بين حلقين مسطحين من $C_{60}H_{12}$.



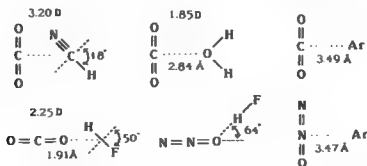
الفقرات الانتقالية تستخدم مدارات تكافؤية خالية تتكون رابطة مع مرتبط مع الفلزات

وتستطيع ذرات الفلز أن تترايط من خلال المشاركة التكافؤية لزوج من الإلكترونات - كما هو الحال في الجزيء الغازي $TiCl_4$ [رابع كلوريد التيتانيوم] - الذي يستخدم في تصنيع فلز التيتانيوم نقى لبناء الطائرات. وبالإضافة إلى ذلك، تستطيع الفلزات العمل كمستقبلات للإلكترون (الحمض لويس) لوجود العديد من المدارات (d) الفارغة في العناصر الموجودة في منتصف الجدول الدوري (العناصر "الانتقالية"). لذلك، ففي المركب خماسي كربونيل الحديد، $Fe(CO)_5$ ، يعطى كل جزيء من أول أكسيد الكربون زوجا من الإلكترونات لمدار تكافؤ فارغ لذرة الحديد ليكون شكلا ثابتا على هيئة هرمين. ويسمى جزيء أول أكسيد الكربون، وأي مجموعات تأخذ مكانها تسمى "مرتبطات ligands"، ويمكن استبدال بعضها - أو كلها - بمقحات إلكترون أخرى (قواعد لويس) مثل أكسيد النيتريك NO، والأمونيا NH_3 ، وأيونات الهاليد F^- , Br^- , Cl^- والماء H_2O ، وأيونات السيفيد CN^- وغيرها كثير. ويتبع مدى واسع من المركبات. بل يمكن جعل النيتروجين N_2 ، أن يأخذ موقع المرتبط لبعض ذرات الفلزات ويصبح بذلك أكثر قابلية للتفاعل "منشط". وهذه هي إحدى الطرق التي يحاول بها كيميائيو العضوية الفلزية لكشف حفازات جديدة "تنشيط" النيتروجين (تحويل N_2 إلى NH_3 لاستخدامات السجاد).

إن المفتاح لمزيد من التقدم هو فهم آليات التفاعل لهذه الجزيئات، ولقد قام كيميائيو العضوية الفلزية - من خلال الاختيار الماهر للمجموعات الملائمة المرتبطة والتحكم في حالة الأكسدة للفلز - بتحضير مركبات

رابعة تظهر نشاطية إنتقائية نحو جزيئات كان يعتقد من قبل أنها خاملة لدرجة لا تمكثها من المشاركة في التحويلات الكيميائية المعقدة. وعلى سبيل المثال فإن الهيدروكربون المشبع الذى لا يحتوى على رولبط كربون - كربون ثنائية أو ثلاثية، غير نشط نسبيا. ولقد اكتشف الباحثون الآن مركبات الروديوم والإيريديوم مع الفوسفين (PR₃) أو مركبات الكربونيل وبتكميل سيكلوفنتادى الإينيل التى تستطيع أن تهاجم رولبط CH للميثان والبروبان الحلقى. وللتحدى القائم الآن هو مزاجعة هذا التفاعل الهام الجديد مع تحويلات أخرى معروفة جيدا حتى يمكن استخدام الهيدروكربونات المشبعة كمخزون. وقد يكون للتحويل المباشر من الميثان إلى الميثانول بهذه العملية تأثير هائل فى موقف الطاقة العالمى.

وفى اتجاه مخالف تماما، فإن التطورات التجريبية الحديثة تسمح لنا بدراسة المتراكبات للمجموعة المرتبطة بشكل ضعيف - والمسماة بجزيئات "فان درفال" - فى الطور الغازى. وهذه التجمعات العنقودية مصنوعة من جزيئين أو أكثر استكملت جميعها حالات الترابط بالكامل. وتكون التداخلات الباقية التى تؤثر بها هذه الجزيئات فى بعضها بعضا أضعف كثيرا من الروابط الكيميائية العادية. وبالرغم من ذلك فإن هذه التداخلات فى غاية الأهمية، فمثل قوى "فان درفال" هذه هى المسئولة عن الجيود عن سلوك الغازات المثالية، وعن تكثف الغازات إلى سوائل، وكذلك عن ذوبانيتها.



جزيئات فان درفال - التداخلات الضعيفة تحكم الذوبانية، والعيوب الختزية، والإسالة

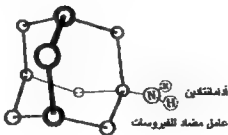
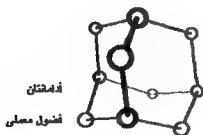
ويمكن تحضير هذه المتراكبات الآن ودراستها طيفيا فى شبكات مبردة جدا (كروبيونية)، وتحت ظروف شعاع جزيئى باستخدام تبريد اللقف الأسرع من الصوت. ولقد أعطت هذه الطرق ثروة من المعلومات، بما فيها الهندسة للجزيئية، والسعة الإهتزازية، والعزم القطبى، وسهولة حركة الطلقة من أحد أجزاء المتراكب إلى جزء آخر. وتمثل هذه المعلومات أهمية لتطوير النظريات المفصلة لمعدلات التفاعلات والتكهن بمساراتها. وسوف يساعد المزيد من الدراسات فى شرح هذه الظواهر؛ مثل التكثف، والذوبان، والامتزاز.

ويوجد المجال المفتوح للتركيب المولفة عند لقاء كيمياء الحالة الجلمدة / غير العضوية . وتصنع المادّة المولفة [مترابكة] composite من مادتين تستخدمان معا للاستفادة من بعض الخواص لكل منهما. ويتم الآن تصنيع الميراميك متعدد الطبقات للوصلات الداخلية بين الرقاقات شبه الموصلة، وكذلك تصنيع المواد اللائقزية الموصلة للكهرباء والمكونة من طبقات متباعدة. ويوجد نوع آخر من المواد لها أهمية كبيرة وهو الشعيرات المولفة بلغة اللقّة. وتوزع هذه الشعيرات الأثقل من الشعر الأسمى (يبلغ سمكها ما بين ٥٠٠ - ١٠٠٠ أنسجتروم) باللقّاس في داخل مادة أخرى، مما يؤدي إلى تغيّرات مثيرة في خواص المادة. وسوف يكون للتحدّي المستقبلي هو الحصول على فهم كامل للتداخلات مثل هذه المواد حتّى نستطيع أن نصمم ونحضّر موادا جديدة ذات خواص طبقا لاختيارنا.

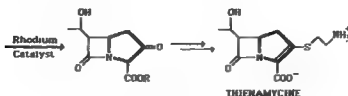
مسارات انتقائية في التخليق العضوي

Selective Pathways in Organic Synthesis

إن الانتقائية هي التحدّي الرئيسي للكيميائي العضوي، ليصنع تغييرا تركيبيا دقيقا في جزيء مرموم . ولا بد من التعرف على الفاعلية المختلفة في كل نوع من الروابط (الانتقائية الكيميائية)، ولابد من وضع المتفاعلات معا في اتجاه صحيح (الانتقائية المجهالية)، كما لابد من الحصول على العلاقات ثلاثية الأبعاد المرغوبة في الفراغ (الانتقائية المصمائية). ويوضح تحضير مادة أدامانتان $C_{10}H_{16}$ ، الدرجة التي يمكن التوصل إليها في هذا النوع من التحكم. ويشبه هذا الجزيء الفريد - في التركيب - رقاقة بها عشر ذرات من بلورة من الماس. ولقد تم الحصول على هذا الجزيء في النهاية بعملية عديدة الخطوات بعد تحضير مجهود، إلا أن نسبة المائد بلغت ٤٠٪ فقط. ويسمح البحث الحديث في تخليق الهيدروكربونات عديدة الحلقات الآن بإنتاج أدامانتان في خطوة واحدة بعائد قدره ٧٥ ٪ . ثم جاءت مفاجأة عملية مثمرة حين اكتشف أن إضافة مجموعة أمين واحدة للأدامانتان تعطي أدامانتين (١ - لامينو أدامانتان) وهو عامل مضاد للفيروسات، ومائع للأغظوزاء، ومقاوم لمرض الفشل الرعاشي.

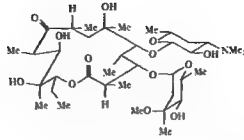


ولقد أصبحت الإضافة الحلقية لعمل حلقات خماسية ذات أهمية لمدى واسع من التطبيقات بتزويج من الموصلات الكهربية الحديثة إلى المستحضرات الصيدلانية (مثل مركبات المضادات الحيوية ومضادات السرطان). ولأحد الأمثلة هو الحلقة المغلقة بواسطة حفاز الروديوم لتكون البداية الحاسم للثياميسين (thiamycin) وتحتوى الحلقة الخماسية في هذه الحالة على ذرة نيتروجين، ولقد ثبت أن الناتج النهائي قريب الصلة بالينسولين، وأنه دواء هام في المعركة ضد الأمراض المعدية.



الإغلاق الحلقى للحلقات الخماسية

ويصعب من ناحية أخرى تحضير المركبات كبيرة الحلقة بشكل خاص، فتركيبها معقدة بواسطة تراكيب وظيفية ذات توجه هيكلي هام - ليسر أو أيمن (المراكز المماثلة) - ولقد أدت خواصها البيولوجية الواسعة المدى - من التعبير المبهج للسلوك إلى أنشطة مضادات الفيروسات، ومضادات الأورام، والمضادات الحيوية - إلى جعل تحضير الحلقات الكبيرة تحدياً مثيراً. ولأحد الأمثلة هو الإريثروميسين $C_{37}H_{68}O_{12}N$ erythromycin، الذي يمكن تشكيله في ٢٦٢ و ١٤٤ (ماتتين وإثنين وستين ألفاً ومائة وأربعة وأربعين) تركيباً مختلفاً مشتقة من الطرق العديدة الممكنة لشبك المتجهات نحو اليسار والمتجهات نحو اليمين عند المراكز المتماثلة (١٨٢ = ٢٦٢ و ١٤٤). ولقد كان هذا المركب منذ خمسة وعشرين عاماً مضت، محكوم عليه من قبل "ر.ب. وودوارد" الذي فاز بجائزة نوبل لتحضير جزيئات معقدة مثل الكوينين quinine وفيتامين ب-١٢ بقله "معقد إلى درجة مینوس منها". ونأمل الآن في تحقيق هذه الغاية [تحضير مركبات كبيرة الحلقة]، ويرجع ذلك جزئياً إلى تطوير صفائح مصممة خصيصاً لتكثيف الذرات الطرفية لسلسلة مكونة من ١٤ ذرة لتكون حلقة ذات ١٤ ضلعاً [جانباً]. ويمدنا ذلك بالإطار التركيبي للإريثروميسين، ولقد نتج ذلك فعلاً في تحضير عدد من مكونات السمك، وهو مركب ذو راحة يستخدم بواسطة الحيوانات للاتصال [الجنسي]، وبواسطة الإنسان لصناعة العطر.



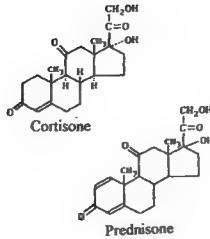
لأروميسين : يظهر في وقت ما مع درجة ميلوس منها

عبور الحواجز العضوية / غير العضوية

Crossing Inorganic / Organic Boundaries

إن الخط التقليدي الفاصل بين الكيمائيين العضويين، وغير العضويين - كما تمت الإشارة إليه من قبل - قد أخذ في التلاشي حيث أن القائمة المذهلة للمركبات العضوية الفلزية تستمر في النمو. كما إن البحوث في تطوير مواد غير عضوية جديدة قد أفتحت عقدا مدهشا من استخداماتها التطبيقية المتكررة في التخليق العضوي. وتعلينا هيدريدات البورون borohydrides مثلا لذلك، فهي مركبات فعالة للبورون والهيدروجين متفوصة الإلكترونات من وجهة نظر الترابط، إلا أن هيدريدات البورون تلك قد برهنت على أنها مفيدة، كموامل لتقلية، خفيفة الاختزال في التخليقات العضوية. كما تعلينا مركبات السيليكون، ومركبات العناصر الانتقالية العضوية أمثلة أخرى. ولقد استخدمت مركبات السيليكون - على سبيل المثال - لتطوى متفاعلا جزئيا طويلا بدقة كما هو مطلوب لتحضير جزيء الكورتيزون. ويمكن الآن تصنيع هذا الدواء القيم في أقل من عشرين خطوة مع ناتج أعلى ألف مرة مما تم الحصول عليه في العملية المستخدمة من قبل والمكونة من خمسين خطوة.

إن الكورتيزون معروف جيدا في علاج النقرس، ولكن أظهرت الخبرة - مع الأسف - أن هذا العلاج قد يكون مؤقتا، ولن الاستخدام المستمر للكورتيزون له تأثيرات جانبية غير مرغوب فيها. وجملت هذه التطورات الطرق التحضيرية الجديدة "المساعدة بالمليكون" هي الأكثر فاعلة من كل الفواصي. وتم تحضير مشتقات عديدة للكورتيزون واختبار فاعليتها الطبية. وكان أحد هذه المركبات، "برينيزون prednisone"، أكثر فاعلية من الكورتيزون، حتى أدى استخدامه بجرعات قليلة جدا، مع نقص الآثار الجانبية إلى حد كبير.



الأم نفوس لكل، وجرعات لكل

وتتمدد المركبات الفلزية العضوية لخطوات وسيطة هامة في تفاعلات عضوية عديدة، ونظرا لأن المركبات الفلزية العضوية غنية بالإلكترونات، فإن الطبيعة تنجز العديد من انتقالاتها الإلكترونية من خلال هذه المركبات. ويسهل أكسدة المركبات الفلزية العضوية بواسطة كل من المؤكسدات غير العضوية ومقبليات الإلكترون العضوية في المحلول وعلى أسطح الأقطاب. ولقد كان ضروريا أن نثبت كيف تقوم هذه المركبات بصنع - وكسر - روابط الكربون والفلز بسرعة وانتقائية ومجسامة محددة. وقد تأسست التطورات النظرية الحديثة على مدى اقتراب مسارات المتفاعلات عند لحظة إنتقال الإلكترون. ويعتبر في هذا التصور، أن كل متفاعل مكون من 'مجال داخلي' تم احتلاله من قبل فلز - أو مستقل - الإلكترون (نرة الفلز)، و'مجال خارجي' تم احتلاله من قبل المرتبطات. وتصنف تفاعلات إنتقال الإلكترون طبقا لمقدار التداخل في هذه المجالات الداخلية والخارجية.

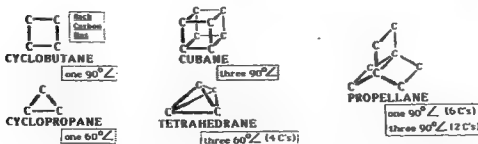
سبيل تستخدم الضوء ككواشف

Pathways Using Light as Reagents

هناك سبيل كيميائي آخر واحد يتصل باستخدام الفوتونات في التخليق الكيميائي. وتشمل العديد من النواتج الطبيعية والجزيئات المترابطة ذات الأهمية الطبية، تراكيبا جزيئية عالية الطاقة 'مجهدة'. والجزيئات 'المجهدة' هي تلك التي لها زوايا غير مريحة أو غير عادية. وفي العمليات التخليقية التقليدية، تسبب الكواشف العنيفة - التي يتم الاحتياج لها لتجبر الكواشف الجزيئية على تركيب هندسي غير مريح - تهديدا للنتائج الهش. ولقد كانت الكيمياء الضوئية ناجحة بشكل ملحوظ في تجنب هذه الصعوبة.

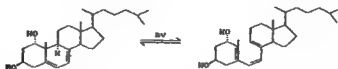
ويرجع سبب هذا النجاح إلى أن امتصاص الضوء يستطيع أن يغير كيمياء الجزيء بشكل خطير. وتصبح لدى الفترات المألوفة بعد الإثارة، [الضوئية] توجهات غير متوقعة عما يكون زاوية مريحة للرابطة؛ وتصبح للمجموعات الوظيفية فاعلية مختلفة بشكل كبير، ويمكن أن تتغير ثوابت التفكك للأحماض بقوى أسية تصل إلى خمس أو عشر مرات، ويمكن أن تتغير سهولة التفكك والاختزال بشدة، كما يمكن جعل التركيب المستقرة فعالة. وتضع الطاقة التي يتم امتصاصها بالجزيء كيميائته عند مستوى طاقة عال فوق السطح *hypersurface* والذي يمكن أن تكون مناطق فاعليته مختلفة تماما عن سطح مستوى الطاقة الأصلي المنخفض عنه، والذي يعلمه الكيميائيون جيدا.

ويمكن إعطاء أمثلة عديدة لإظهار الاحتمالات. وتكون تلك المركبات التي تشمل تراكيب حلقية - تتطلب زوايا روابط غير عالية (مجهدة) حول الكربون - هي الأكثر تكراراً. ولذلك فإن الحلقات التي تشمل ثلاث أو أربع ذرات كربون تكون غير مستقرة نسبياً، وبالتالي يصعب تخليقها. وكان يتم البحث عنها في البداية لأنها تمثل شذوذاً كيميائياً ليس إلا. إلا أننا نعلم الآن أن العديد من الجزيئات البيولوجية الفعالة أو مبادئها للتخليقة تحتوي على هذه الحلقات المجهدة كمحصر تركيبي أساسي، ولذلك فقد اكتسب تحضيرها أهمية عملية عظيمة. وهذه التركيبات غير العادية - الفعالة بالطاقة - هي غايات طبيعية للتحضيرات المعتمدة بالفلوتونات، ويعطى الفوتون طاقة إضافية، ويضع التفاعل في حالة فوق السطح، بحيث يمكن أن تكون زوايا الروابط غير المعتادة هي الشكل الهندسي المفضل. ولقد صنع الكيميائيون - باستخدام هذه الأسس - جزيئات عديدة ذات تركيب عجيب. والمركب الذي أطلق عليه الاسم الملائم "المكعب" (كوبان *cubane*) هو أحد الأمثلة؛ فيتم وضع ثمان ذرات كربون متماثلة في أركان مكعب مكتمل. وبمجرد تكوينه فإن الجزيء - لدهشتنا - يصبح غير فعال. ويشمل البروبيلان *propellane* أيضاً ثمان ذرات كربون في تركيب مصنوع هذه المرة من ثلاثة مربعات مشتركة في أحد جوانبها. والمدهدش أكثر هو وجود عائلة التترهدرانات *tetrahydrones* التي يشبه تركيبها المركزي هرم ثلاثي الجوانب. وترتبط كل ذرة كربون ركنية في نفس الوقت بثلاث ذرات أخرى لتشكل زوايا 90° (ستين درجة) لتكون أربع حلقات مثلية متداخلة.



زوايا للكربون الطبيعية 109.5° ، 120° ، 180° ، وعلى الرغم من ذلك كل هذه المركبات "المجهدة" قد تم تحضيرها

وكما تم ذكره سابقاً، فقد ثبت أن هذه التخليقات الكيموسونية تفوق كثيراً مجرد مبالاة شطرنج كيميائية فكرية. فكل هذه التحضيرات تخزن الطاقة في الروابط الكيميائية (التفاعلات ماصة للحرارة). ويمكن استعادة الطاقة بعد ذلك لاستخداماتها الذاتية، أو لتنشيط خطوات تخليقية لاحقة، لتكون جزيئات أخرى مرغوبة غنية بالطاقة. ومن بين هذه الجزيئات الهامة بيولوجياً التي تم تحضيرها كيموسونياً، يوجد الكالويد الأكرينين *alkaloid atisine*، والحديد من الميسينات *mycines* المضادة الحيوية، ومبدئات فيتامين ٢٠.



١ α هيدروكسي بروفيتامين ٣

١ α هيدروكسي بروفيتامين ٣

إشعاع الفيز للمولف يضاعف كفاءة هذه الخطوة نحو فيتامين ٢٠

وحتى تم الاستفادة من المزايا المقدمة بواسطة المسالك المدعومة بالضوء، يتعين على الكيميائيين أن يتعودوا على جغرافية الطاقة لتفوق أسطح التفاعلات متحدة الأبعاد كما هم معتادين على أسطح التفاعلات في المستويات الأصلية التي تتفاعل عليها الجزيئات المستقرة. وستكون الأيزرات قوة معاونة في هذا الاستكشاف. ومن المعروف من قبل أن تغييراً مقداره واحد في المائة في الطول الموجي للضوء المثير (من ٢٠٢٥ إلى ٣٠٠٠ أنجستروم) يستطيع أن يضاعف الناتج في تحضير بروفيتامين - ٣٣ *provitamin D3* وبادئ لفيتامين ٢٠. وفي تكوين الهرمون المذكور من قبل، فإن توافق الطول الموجي المنضبط (٢٠٠٠ أنجستروم) مع الحرارة المنخفضة (-٢١° سلسيوس) يستطيع أن يضاعف كمية الناتج أربع مرات.

Chemical & Engineering News

- "Laser Vaporization of Graphite Gives Stable 60 Carbon Molecule" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 20-22, Dec. 23, 1985.
- "Chiral Boranes Could Launch Third Generation of Organic Synthesis" by S. Stinson (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 22-23, Aug. 5, 1985.
- "Work on Polymer Models of Enzymes Forges On" (C.&E.N. staff), vol. 63, May 27, 1985.
- "Inorganic Macromolecules" by H.R. Allcock, vol. 63, pp. 22-37, Mar. 18, 1985.
- "Method Synthesizes Chiral Boranes in 100% Optical Purity" by S. Stinson (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 28-29, Mar. 26, 1984.
- "Technique Allows High Resolution Spectroscopy of Molecular Ions" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 34-35, Feb. 20, 1984.
- "Selective Laser Excitation Promotes Reaction" (C.&E.N. staff), vol. 61, pp. 25-26, April 11, 1983.
- "C₁ Chemistry Spurs Cluster Catalyst Work" by J. Haggin (C.&E.N. staff), vol.

60, pp. 13-21, Feb. 9, 1982.

Science

- "Molecular Beam Studies of Elementary Chemical Processes" (Nobel Prize Address) by Y.-T. Lee, vol. 236, pp. 793-798, May 15, 1987.
- Metals and DNA: Molecular Left-Handed Complements" by J.K. Barton, vol. 233, pp. 727-734, Aug. 15, 1986.
- "Methylene: A Paradigm for Computational Quantum Chemistry" by H.F. Schaeffer III, vol. 231, pp. 1100-1107, Mar. 7, 1986.
- "Theory and Modeling of Stereo-selective Organic Reactions" by K.N. Houk et al., vol. 231, pp. 1108-1115, Mar. 7, 1986.
- "Selenium in Organic Synthesis" by D. Liotta and R. Monahan III, vol. 231, pp. 356-361, Jan. 24, 1986.

Scientific American

- "Predicting Chemistry from (Molecular) Topology" by D.H. Rouway, vol. 255, pp. 40-47, September 1986.
- "Quasicrystals" by D.R. Nelson, vol. 255, pp. 43-51, August 1986.

جاك وجذع شجرة فول الصويا

Jack and Soybean Stalk

لعل التفسير الحديث للحجم المدهش لجذع شجرة الببوب في قصة جاك الخيالية [طفل يلقي بحبوب مسحورة في قناء منزله فيجد في صباح اليوم التالي شجرة ضخمة قد نمت وحجبت الشمس .. إلى آخر القصة] يكمن في *براسينوليد*. *Brassinolide* فهذا المركب الكيميائي العجيب هو هرمون نباتي شديد الفاعلية يستطيع أن يضاعف نمو النباتات الغذائية باستطاعة الخلية وانقسامها. واستطاع الكيميائيون - حديثاً فقط - عزل هذه المادة القيمة والتعرف عليها، وتحضيرها بعدئذ حتى يمكن أن تستخدم في زيادة إمداد الغذاء العالمي. ولقد حققت هرمونات النبات فعلاً ثورياً في الزراعة. فهي تسمح لنا بأن نرغم نباتات القطن على إفراز كراتها القطنية في وقت الحصاد، وأن نحكم على أشجار الفاكهة بأن تمسك بفروعها - بما فيها أشجار أعواد الميلاد لتحفظ بأشولها - وأن نأمر البطاطس المخزنة بأن تثبت وتزهر. ويضيف *براسينوليد* الآن إلى هذه القائمة، فهو فعال بكميات تقل عن جزء من بليون من الأوقية.

ويلعب الكيميائيون دوراً حيوياً على امتداد طريق البحث الطويل والشاق، بدءاً من اكتشاف هرمون نبات جديد حتى استخدامه. وعلى سبيل المثال، فقد وجد *براسينوليد* بكميات ضئيلة في حبوب اللقاح لنبات اللفت *براسيكا رابرس ل.* (*Brassica rapus L.*) وحتى يمكن فصل قدر كاف من المادة الكيميائية لدراساتها، فقد بذل الكيميائيون جهداً كبيراً لجمع حبوب اللقاح العالقة في أرجل النحل الذي كان يثب فوق نبات اللفت. ولقد استطاع العلماء استخلاص خمسة عشر ملليجراماً فقط من *البراسينوليد* - وهي كمية صغيرة كحبة رمل - من خمسمائة رطل من حبوب اللقاح التي تم جمعها بهذه الطريقة. وتمكنوا من تنمية بلورة مفردة صغيرة من هذه الكمية الضئيلة حتى يستطيع كيميائي متخصص في علم البلورات تحليل التركيب الجزيئي بواسطة تشتت الأشعة السينية. ومثلما تخترق الأشعة السينية زراعاً لتكشف عن العظام المكسورة، فإنها تخترق البلورة كذلك لتكشف عن التنظيم الفراغي والهندسي للذرات في *البراسينوليد*. ولقد دهش الكيميائيون لاكتشافهم حلقة سباعية الذرات لم تكن معروفة لهم من قبل في داخل الجزيء، وهو ملمح لا بد وأن يكون أساساً لوظيفة هذا المركب المعقد. وصنع الكيميائيون التخليقيون باستخدام هذه المعلومات الرئيسية عدداً من المركبات وثيقة

الصلة/برلسينوليد، ويقوم العلماء الزراعون بتقويمها في عمليات إنتاج البطاطس، وفول الصويا، وخضروات أخرى في الصوب الزجاجية.

ولقد شمل هذا التقدم المعرفة الكيفية والتفاعل بين متخصصي فسيولوجيا النبات والحشرات، وبين الكيميائيين المتخصصين بالكيمياء العضوية، والكيميائيين المتخصصين بالباوررات من معامل عديدة مختلفة. ولقد أظهر ذلك أن الجهود العقالية لها نفس جودة الحبوب السحرية. ولعلها أكثر، جاك!



٤- ب. التعامل مع التعقيد الجزيئي

Dealing with Molecular Complexity

لقد تبين تفصيلا في الأجزاء السابقة، أن المنتجات الطبيعية مفيدة جدا لمعالجة احتياجات المجتمع، وتشمل هذه المواد الكيميائية الطبيعية منظومات نمو النبات، والحشرات، ووسائل للاتصال بين الحشرات، والمبيدات، والمضادات الحيوية، والقيتلينات، والأدوية للأمراض الأوعية القلبية والجهاز العصبي المركزي، والعوامل المضادة للسرطان. وخلال تطويرنا لهذه المنتجات، تصبح للكيمياء علما أساسيا في كل مرحلة: فلابد من الكشف على المنتجات الطبيعية، وعزلها كيميائيا، والتعرف على تركيبها، وتحضيرها بعد ذلك كبرهان نهائي على هذا التركيب. ويوفر التخليق الكيميائي أيضا كميات كافية من مواد طبيعية هامة هناك حاجة إليها للاختبار البيولوجي.

ويمكن أن يقوم التخليق الكيميائي أيضا بتجديد ما أُنقذ به الطبيعة. فالكثير من المنتجات الطبيعية لها خواص بيولوجية مفيدة، وأن لم تكن مثالية لاحتياجاتنا. وعلى سبيل المثال، فإن الثياناميسين *thienamycin* الطبيعي له خواص مضادة حيوية ممتازة، إلا أن الجزيء غير ثابت، وبالتالي فهو غير مناسب للاستخدام في الدواء الأمامي. ولقد أُنشئ بديل كيميائي مخلق بجزيء ثابت يعطينا أملا كبيرا كعامل لمحاربة أمراض معدية. ومن ثم نلقد استطاع الكيميائيون التخليقيون تتبع هدى النواتج الطبيعية لتصميم وتخليق جزيء جديد، بل له خواص بيولوجية وكيميائية أفضل.

وكما تأكيد في مناقشة التقنية الحيوية، فإن فهمنا للجزيئات الكبيرة قد أُنشئ ببصيرة جديدة لوظيفتها في النظم البيولوجية. ولقد جاءت هذه الرؤية الجديدة من الدراسات التركيبية، والتحويلات التخليقية، والفهم المتزايد للعلاقة بين التركيب الجزيئي والوظيفة التي يقوم بها الجزيء، والتفاعلات الخاصة بالجينة الجزيئية.

التخليق والتخليق الحيوي

Synthesis and Biosynthesis

نعدنا طرق التخليق الحديثة الآن بمدخل لجزيئات ذات تركيبات وتكوينات نوعية كانت بعيدة عن متناول بنا تماما منذ عشرين مضيا. ولقد أصبح تخليق جزيئات مفصلة حسب الطلب من البيبتيدات، والأحماض النووية ذات الحجم الهائل، وهي جزيئات لها فوائد جمة في البيولوجيا الجزيئية والتقنية الحيوية أمرا نمطيا

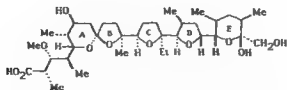
[متكررا]. وفي نفس الوقت فإن قدرتنا على فهم العمليات التخليقية للكائنات الدقيقة والناظر فيها تتزايد بسرعة. ويعتمد كل ذلك على قوتنا الباهرة والمتنامية في الكيمياء التخليقية والكيمياء التخليقية الحيوية.

تخليق المنتجات الطبيعية

Synthesis of Natural Products

لقد ارتقى تخليق المواد الطبيعية بثبات خلال العقدين الماضيين نحو مستويات جديدة من التركيب الجزيئية المعقدة. ويواجه الكيميائيون الآن تحديا رئيسيا جديدا في الكيمياء العضوية ألا وهو تخليق صورة واحدة فقط مرغوبة من زوج المعارفات. ففي الطبيعة تستطيع العديد من الجزيئات البيولوجية أن تأخذ أشكالاً هندسية مختلفة معارفة لبعضها بعضا. ويسمى كل من هذه الأشكال نظائرا مجسما، وعادة ما يكون أحد هذه الأشكال فقط هو المفيد بيولوجيا. وتطسى كل ذرة كربون ذات أربع مجموعات مختلفة مرتبطة بها، أزولجا من صور المرأة [معارفات]، وتسمى ذرة الكربون هذه ذرة كيرالية أو مركز كيرالي. ويعتبر تخليق بولى الإثير المضاد حيويا مثالا رئيسيا للطريقة التي قابل بها الكيميائيون تحدى النظائر المجسما. ولعل الموننسين *monensin* - وهو مركب يتم الحصول عليه من سلالة من البكتيريا تسمى *ستريتوميسيس سيلامونيسيس streptomyces cinnamomensis* - هو أمسن مثال معروف من بين مجموعة مكونة مما يقرب من خمسين بولى إثير طبيعى ومضادة حيويا. وتستخدم حاليا ثلاثة مبيدات إثيرية مضادة حيويا (موننسين، لازلوسيد *lasalocid*، وسالينوميسين *salinomycin*) للسيطرة على الأمراض الطفيلية المعوية في صناعة اللواجن (كوميديوسيس *coccidiosis*). ويبلغ حجم السوق الأمريكى للموننسين خمسين مليون دولار سنويا تقريبا.

ويمثل الموننسين تحديا هائلا للكيميائى التخليقى: فيوجد ١٧ مبخة عشر مركزا كيراليا (معارنا) على السعد الفترى المكون من ستة وعشرين ذرة كربون، ويعنى ذلك أنه يوجد مبخنا ١٧٢ أو ١٣١.٠٧٢ (مئة وواحد وثلاثون ألفا واثنتان وسبعون) نظيرا مجسما مختلفا لهذا المضاد الحيوى. ولذلك فإيه من الضرورى أن يكون لدينا درجة عالية من الانتقائية للمجسما حتى يتحقق تخليق الموننسين.

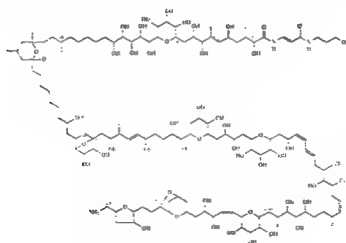


١٣١.٠٧٢ نظائرا مجسما للموننسين، هذا هو النظير الفعال

لقد تضمن التخليق الكامل الناجح للمونتينين ومشتقاته التركيبية (الازلوسيد lasalocid، سالينوميكسين salinomycin، والتاراسين tarasin) قوتحت هامة. ولم يكن من المؤكد - إلى أن تحققت هذه الإنجازات - أنه يمكن تحقيق تقاض محكوم الجسمانية بطريقة فعالة، في جزئيات مرنة غير حلقية. ولقد عزز الكيميائيون الآن - في ضوء هذه النتائج - هذا التوجه إلى تحضير مجموعة أخرى من المضادات الحيوية تعرف بالانساميسينات ansamycins. إلا أن أكثر التقدمات إثارة قد تحققت في كيمياء البالييتوكسين *polytoxins*.

وبالييتوكسين مادة سامة عزلت من الشعب البحرية الرخوة من نوع *Polythoa*، وهي واحدة من أكثر المواد المعروفة سمية؛ فالحقن الوريدي لمقدار ٠.٢٥ (خمسة وعشرين من الألف) من الميكروجرام فقط في الأرانب يمكن أن يسبب الوفاة لها. ولقد أدت الفحوص الرائدة بواسطة الكيميائيين العضويين في اليابان وهاروى إلى اقتراحات للتركيب الكلي للبالييتوكسين، ولقد أشارت إلى تفرد تركيبه الهيكلي وحجمه الجزيئي. وحين ركز الكيميائيون التخليقيون أنظارهم على تخليق البالييتوكسين، كانوا بذلك يفتحون صفحة جديدة في تاريخ الكيمياء العضوية.

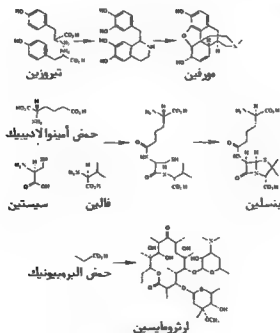
ويحتوى هذا الجزيء المرعب على ١٢٨ (مائة وثمانى وعشرين) ذرة كربون، منها أربعة وستين مركزا غير متماثل (كيرالي). وتعمل هذه المراكز - بالمشاركة مع سبع روابط مزدوجة في الهيكل - البالييتوكسين ما يزيد عن سكر تليونين ($2 \times 110 = 220$ نظيرا مجسما) ولقد بين التركيب الأساسى الهندسة الجسمانية لثلاثة عشر من هذه المراكز، تاركا واحدا وخمسين أخرى لتتلم منها بعد. وعلى ذلك فلكل كانت الخطوة الأولى نحو التخليق هي تحقيق الكيمياء الجسمانية للبالييتوكسين.



بالييتوكسين

لقد وقت حواجز عديدة في طريق تحديد التركيب المجسم للبيبتوكسين. فلم يكن لدى الكيميائيين إلا كميات ضئيلة من المنتج النهائي. وحيث أنه لم يكن متوفرا في الشكل البلوري، فإن التحليل بالأشعة السينية كان عديم الفائدة. وعلاوة على ذلك، فلم يكن تحليل الرنين النووي المغناطيسي حاسما لأن تركيب البيبتوكسين بالغ التعقيد. إلا أن الكيمياء العضوية التخليقية كلفت مستعدة للتحدي، بناء على الخبرة المكتسبة من متغيرات الأثير المضادة حيويا.

وبدأ الباحثون بتفكيك البيبتوكسين بعناية لتكسيده - كيميائيا - إلى أجزاء يمكن التحكم فيها بسهولة أكثر. وكان لابد أن يكون هذا التكسير رقيقا، حتى تحتفظ كل جزيئية بالكيمياء المجسمة التي تخصها في الجزيء الأصلي، وتم تحضير كل من هذه الأجزاء في كافة أشكالها المتناظرة بعدد لاكتشاف الشكل الذي يطابق هذا الجزء من المركب الطبيعي. وتطلبت العملية تحضير عشرين جزءا تكسيريا مختلفا، كل في شكله المحددة المتناظرة مجسما والمتجانسة حتى يمكن تحديد التركيب الطبيعي. ولقد جذب نجاح هذا المسمى أنظار الكيميائيين العضويين التخليقيين في كل مكان.



التوقع الطبيعية تشير إلى مسلك تخليقية جديدة

التخليق الحيوي للمنتجات الطبيعية

Biosynthesis of Natural Products

لقد لعبت المنتجات الطبيعية لسنوات عديدة دوراً مركزياً في تطوير الكيمياء العضوية، وفي الواقع فإن العديد من العقاقير التي يستخدمها الناس لتخفيف الألم وعلاج الأمراض التي تأتي من الطبيعة – تحبّر تراكيبها هقلا على هذا المجال من البحوث. فالمواد المستخدمة لتخفيف الألم، والبنسلين والإرثرومايسين بخواسهما المضادة حيوية، وجدت كلها في الطبيعة. ولأحد الطرق لمباشرة العمل في الموضوع هو دراسة الطرق التي تكونت بها هذه المركبات الطبيعية فعلياً في الطبيعة. ولقد أصبح ممكناً اختبار هذه المسالك التخليقية الحيوية تجريبياً حديثاً فقط، حتى بات الحديد منها مفهوماً الآن بدرجة معقولة.

لقد كان استخدام النظائر المشعّة – مثل الكربون (^{14}C)، والهيدروجين (^3H)، والنيوتروجين (^{15}N)، والأكسجين (^{17}O) – هو الأداة التجريبية الرئيسية لإجراء الفحوص الحيوية التخليقية. وفي هذه الطريقة، يتم استبدال نظير العنصر بالنظير الطبيعي في مكان خاص في الجزيء المتفاعل. ثم يتم البحث عن هذا النظير بعد إتمام التفاعل باستخدام الطرق الآلية. ويستطيع العلماء بهذه الطريقة أن يرسموا خريطة لمسالك التفاعل. ولم تعد هناك حاجة إلى إجراء التكريرات الكيميائية الشاملة لتحديد الأماكن التي يوجد بها النظير المشعّ، لأن هذه المهمة الشاقة قد تم إحداث ثورة فيها بتطوير الرنين النووي المغناطيسي للنظائر الثابتة، وتوافر أجهزة الرنين النووي المغناطيسي عالية التشتت. ولقد سمحت مثل هذه الطرق للرنين النووي المغناطيسي بتحديد المسارات التخليقية الحيوية التي تؤدي إلى تخليق سموم قوية معينة والتي يتم إنتاجها بواسطة الفطريات والحبوب والمواد الغذائية الأخرى الملوثة. وتشكل هذه السموم – مثل مشنقات الأفلاتوكسين و *trichothecins* تهديدات رئيسية للصحية وللعمامة.

وتمدنا تقنيات الحمض النووي DNA المدمج بمجموعة أخرى من الأدوات الواعدة الجديدة والقوية لدراسة المسالك التخليقية الحيوية. ويعطى المضادان الحيويان – المونسين والإرثرومايسين – اللذان تمت مناقشتها سابقاً - أمثلة معقّرة. وتمثل هاتان المادتان - من حيث التركيب والكيمياء الجسدية - أكثر المركبات الطبيعية تعقيداً. فحين نعرف القليل أو نجاوزنا وحدات البنية الأساسية لكل من المضادين الحيويين (المواد البسيطة: اسيتات، بروبونات، وبيوتيرات) حول تفاصيل المسالك التي تراكبت بها المتبلمرات المؤكسدة لهذه الأحماض الدهنية المتشعبة السلسلة. ولقد جعلت التطورات الحديثة في فهم وراثتها بكتيريا *Streptomyces* بالاقتران مع تطوير الطرق الواعدة لتسهيل هذه الكائنات الدقيقة - من الممكن أن نميط اللثام بشكل أكبر عن مسالك التخليق الحيوية على المستوى الجيني، وربما التحكم فيه.

التخليق الكيميائي لحمض الخلية للنوى دنا

The Chemical Synthesis of DNA

لقد وصف الفصل الثالث - والخاص بالتقنية الحيوية كيف تقوم الطبيعة - في المتبلمرات الجزيئية للحمض النووي دنا DNA بتشفير المعلومات المطلوبة لتوليد كائن حي دقيق. وتمدنا السلسلة الهيكلية المتكررة من رويط إستر فوسفات السكر بمعمود ثنائي يمكن كتابة رسالة فوكه باستخدام حروف هجائية للأمينات الأربعة: الأدينين adenine، والثايمين thymine، والسيتوزين cytosine، والجوانين guanine. (G,C,T,A) وهذه الأمينات الحلقية - الخفية بالنيتروجين - مرتبطة كيميائيا بمجموعات السكر في تتابع يحمل المعلومات. وعلى الرغم من أن هذه الأمينات تسمى قواعد، إلا أن كل منها - في الحقيقة - يقرن القدرة على تكوين الروابط الهيدروجينية كمح كحلال للإلكترون (قاعدة) بالقدرة على تكوين رويط هيدروجينية تعمل كمستقبل للإلكترون ("مصح البروتون" أو "حمض"). وتمتد هذه القدرة على الربط الهيدروجيني لأية تتسلسل. ويتربط التركيب الولي المزجج للحمض النووي دنا DNA مع بعضه بعضا بروابط هيدروجينية بين كل "حمض/قاعدة" أميني للشريط الأول مع "قاعدة/حمض" أميني متوالم أو متمم على الشريط الثاني. ويمكن عندئذ إجمال قراءة رسالة جزيء الحمض النووي دنا DNA ببساطة عن طريق تكوين هذه الروابط الهيدروجينية الضعيفة نسبيا وكسرها بدون مخاطر كسر الروابط الأقوى (السكر - فوسفات) في الشريط الصفاحي.

طاقة الرابطة
ك سعر/مول

القاعدة
(مصح الإلكترون)

حمض
(مصح البروتون)

٥٠

ماء

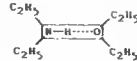
ماء



٢٣

ثنائي ثيل الاثير

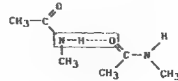
ثنائي ثيل الامين



٣٦

استيراميد المثل

استيراميد المثل



الروابط الهيدروجينية - ضعيفة ولكنها هامة.

لقد تطلب التخليق الكيميائي الأول للجينات - منذ خمسة عشر عاما تقريبا - سنوات من العمل للعديد من الأشخاص. إلا أن التقدم المشهود (والمستمر) منذ ذلك الوقت يسمح الآن بتحضير جينة بحجم مماثل [للجينات

الأولى] بواسطة باحث واحد في أسبوعين. ولقد أجريت تخليقات متنوعة لجينة الإنسان في معامل صناعية، كما أجريت تخليقات تستحق الانتباه للجينة الخاصة بالانترفيرون في المملكة المتحدة. وتظهر كل من هذه النواتج أملا في الحصول على قيمة طبية وتجارية رئيسية. ولقد تم تصميم التخليق الحديث للجينة للإنزيم الريبونوكلياز ribonuclease يسمح بإجراء تحويلات ثالية للجينة، حتى يصبح من الممكن تغيير الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذا البروتين عن عمد.

وما زالت هناك حاجة إلى تطور أكثر، فالنواتج من خطوات تخليق الحمض النووي دنا DNA المفردة ما زالت قليلة جدا لدرجة لا تسمح بالتحضير الروتيني لجزيئات طويلة من الحمض النووي دنا. DNA ويمكن باستخدام أحدث ما تم التوصل إليه من الطرق الفنية الآن تحضير أجزاء من الجينات يزيد طولها عن سلسلة مكونة من مائة زوج من القواعد، إلا أننا ما زلنا نود أن نتعامل مع أجزاء أطول عشر مرات أو أطول مائة مرة. والتكلفة التجارية لتحضير جزيئات الحمض النووي دنا DNA طبقا لطلب المستهلك أخذت في الانخفاض، إلا أنها ما زالت تفوق مائتي دولار لكل نيوكليوتيد. وتسمى هذه المتبلمرات للنيكليوتيدية المخلقة ذات الطول المحدود *oligonucleotides* (من الكلمة اللاتينية أوليجوس oligos وهي تعنى عدد قليل). ولقد بدلت الأجهزة التجارية بالكاد في تخليق الحمض النووي دنا DNA لمد الاحتياجات المطلوبة من حيث التحمل والوثوق بها.

وفي نفس الوقت، هناك مشاعر إثارة عظيمة حول الأمثلة التي بدأت في الظهور. فقد تم استخدام الأوليجونيكليوتيدات المخلقة لتسهيل بروتينات قيمة طبيا، مثل عامل A جزء من الدم يستخدم لعلاج الهيموفيليا hemophilia: نرف الدم الوراثي) وكذلك البروتينات الهامة تجاريا مثل الرينين renin (المستخدم في تصنيع الجبن). وسوف يرى القعد التالي جهودا مستمرة لتحويل تركيب الإنزيمات حتى تصبح أكثر فائدة في الصناعة، وتبديل تركيب البروتينات والبيبتيدات لصنع عقاقير جديدة، ولكشف معارف جديدة متعلقة بالتنظيم الجيني والأمراض الأممية.

تركييب الجزيئات الكبيرة

Structures of Macromolecules

تمثل تركيب الجزيئات المعلاقة للظلم الحية - البروتينات والأحماض النووية - تحديات تماثل تماما ما تم التعرض له في حالة المنتجات الطبيعية الأصغر. ولابد أن نعرف في البداية أى الذرات مرتبطة ببعضها بعضا حتى يمكن وصف التركيب الجزيئي التسامى. ويجب أن نعرف بعنذ كيفية توجيه سلاسل هذه المتبلمرات الكبيرة في الفراغ، لأن الخواص البيولوجية للبروتينات والأحماض النووية متصلة بشكل جميع

بتراكيبها الثلاثية الأبعاد. وينطبق ذلك بشكل خاص على البروتينات التي تم وصف المدى المدهش لوظيفتها البيولوجية في الفصل الثالث - ٥. وفيما يلي بعض الخصائص البيولوجية التي تجعلها فعالة في مجالات تتراوح من هضم الغذاء إلى توصيل الأكسجين في الدم، ومن تقبلض العضلات إلى حماية الأجسام الحية من الفيروسات والبكتيريا. وتحدد هذه الخصائص بعضاً من الجبهات البيولوجية التي سوف تلعب فيها الكيمياء دوراً مركزياً.

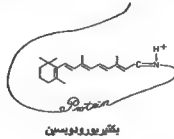
"البروتينات لها أشكال متراكبة ثلاثية الأبعاد تتصل [تحدد ٢] بالوظائف البيولوجية."

لقد أظهر البحث الكيميائي في العقدين الماضيين أن البروتينات لها أشكال ثلاثية الأبعاد بالغة الدقة، وأن هذه الأشكال متصلة بشكل حاسم بالوظائف البيولوجية الخاصة لكل بروتين. وتتخذ سلسلة البروتين المكونة من مئات الأحماض الأمينية المتشابكة بناءً هندسياً ثلاثي الأبعاد يسمى الهيئة [البنية] conformation الذي يتم تحديده بالتتابع الخاص للأحماض الأمينية المكونة له. وعلى سبيل المثال فإن الكلاجن collagen - البروتين الذي يعطي القوة للجلد والعظام - له شكل قضيب. والأجسام المضادة هي جزيئات مشكلة على هيئة حرف Y وبها تجاوب تميز المواد الغريبة، وتبدأ تفاعلات لاحقة مناسبة للتخلص الكفء منها. ولقد أعطت دراسات الأشعة السينية البلورية معلومات قيمة عن بنائها الهندسي. وتوجد بالإنزيمات صمغ تسمى "المناطق النشطة" تقوم باجتذاب المتفاعلات معاً بما يسمح بتكوين رابطة كيميائية جديدة بينها. وبالتالي فإن البروتينات لها هياكل بنوية محددة تقع في صميم وظائفها البيولوجية. ولقد حدثت تطورات رئيسية في رؤية هذه الهياكل البنوية باستخدام الأشعة السينية، وأشعة الليزر، والإلكترونات، وباستخدام مجسات أخرى تمكنا من أن نرى البروتينات مكبرة بما يزيد عن مليون مرة. وتوضح لنا هذه الهياكل البنوية للبروتين كيف يتم إنجاز الوظائف البيولوجية.

ونحتاج لمعرفة المزيد عن كيفية تمييز البروتينات لأماكن معينة على الحمض النووي DNA، وكيف تؤثر فيها. وبالإضافة إلى ذلك فإننا نريد أن نعلم كيف تتداخل الببتيدات مع البروتينات المتقبلة لتنتج تغيرات فسيولوجية في الكائنات الحية الدقيقة. فعلى سبيل المثال، فإن الجسم ينتج سلسلة من الببتيدات تسمى الإندورفينات endorphins، وهي مركبات لها تأثير مزيل للألم ومهدئ. وسوف يشكل فهم كيفية ارتباط هذه الببتيدات مع البروتينات على أسطح الخلايا، وصلاتها بإحداث تغيرات كبيرة في الحالة النفسية والوعى - خطوة نحو كشف غموض وظائف العقل.

البروتينات لها ديناميكية [ديناميكية] شديدة

لقد أظهرت الدراسات الكيميائية في العقد الماضي أيضا أن البروتينات جزيئات شديدة الديناميكية [متميزة بالفاعلية المستمرة]، وتغير البروتينات أشكالها بينما تؤدي وظائفها. على سبيل المثال، يغير الضوء الهيكلة البنيوية للروبويسين - وهو بروتين يوجد في القرنية - كخطوة أولى في عملية الرؤية. ويحدث هذه التغير التركيبي في أقل من جزء من مليون جزء من الثانية. ويمكن الآن الإحساس بمثل هذه التغيرات السريعة في جزيئات البروتين باستخدام أجهزة الليزر النبضية. وهناك طريق آخر مفيد في تحليل ديناميكية البروتينات يتطلب تبريد البروتين إلى درجات حرارة منخفضة جدا حتى يتم إعطاء الخطوات المفردة في طريقة عملها بما يسمح بدراسة أكثر ثروة.



تشكل البروتينات مقاطع تركيبية وميكانيكية متكررة

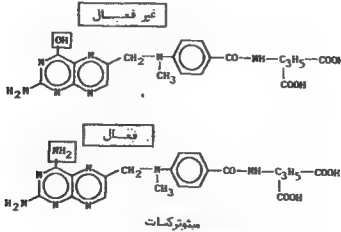
تحتوي الخلايا - حتى أبسطها على ما يزيد عن خمسة آلاف نوع من البروتينات. إلا أننا نجد أن المقاطع التركيبية والميكانيكية التي نراها في أحد البروتينات تتكرر بشكل شائع في غيرها. فوجود - على سبيل المثال - علاقة قريبة بين إنزيمات الثرومبين thrombin (لتجلط الدم) والكيموتريبسين chymotrypsin (للضم). وبالإضافة إلى ذلك فقد بقيت تركيب بروتينات عديدة بدون تغيير خلال فترات تطور طويلة. وعلى سبيل المثال هناك فارق قليل إلى حد متير للدهشة بين هيموجلوبين الدم في الإنسان وفي الغراني. وتعمل الإنزيمات في الكائنات الدقيقة المعقدة بنفس الطريقة التي تعمل بها تقريبا في الكائنات البسيطة. ويتم استخدام تلك المعروف الآن لكشف آليات الأمراض، وابتكار اختبارات تشخيصية جديدة، وتطوير عقاقير واستراتيجيات علاجية لم يسبق لها مثيل.

دراسات تركيبية على مركبات الداي هيدروفولات ريدكتاز ومثبطاتها

Structural Studies on Dihydrofolate Reductases and Their Inhibitors

داي هيدروفولات ريدكتاز (DHFR) هو إنزيم يوجد في كل الكائنات الحية، بداية من البكتيريا وحتى الثدييات. ويعمل هذا الإنزيم DHFR على الداي هيدروفولات وهي مركب أساسي في تكوين الميثيونين. لتخليق الحمض النووي DNA في الخلايا.

ولقد لوحظ - منذ زمن مضى - أن التغذية بحمض الفوليك - مصدر الداي هيدروفولات - قد شجع قطعاً على نمو الأورام الموجودة في حيوانات التجارب. ويطلب وجود الخلايا السريعة الانقسام - مثل تلك التي توجد في الأورام - تخليقاً سريعاً بنفس القدر للحمض النووي DNA، وبالتالي الحصول على إمدادات كبيرة من مركبات مثل الداي هيدروفولات. ولقد ركز الباحثون على تحضير واختبار مشابهاً كيميائية لحمض الفوليك على أمل إيجاد موقود قد يوقف أو يعكس هذا التأثير: "مضاد الفولات". ولقد أتت ثمار هذا الأسلوب أكلها في اكتشاف الأمينوبترين aminopterin وفيما بعد الميثيوتريكسات methotrexate والمدعش أن الفارق الرئيسي بين هذه المركبات والفولات نفسها هو ببساطة استبدال مجموعة ٤ - هيدروكسي في الفولات بمجموعة ٤ - أمينو.



تنشيط تكوين الأورام - تنهت كفاءة قد تعني الكثير

وبعد ذلك، فقد تم تحديد أن الميثيوتريكسات يعمل بتنشيط إنزيم داي هيدروفولات ريدكتاز DHFR وفي الحقيقة فإن إنزيم داي هيدروفولات ريدكتاز DHFR يربط الميثيوتريكسات بقوة لدرجة أن هذا التنشيط لا يمكن عكسه أساساً. ويقال ذلك من نمو الورم عن طريق مقاطعة عمل إنزيم داي هيدروفولات ريدكتاز DHFR ومن ثم التدخل في تخليق الحمض النووي DNA وانقسام الخلايا. ويستخدم الميثيوتريكسات اليوم بشكل واسع

النطاق وفعال لكينيكا لعلاج سرطان الدم في مرحلة الطفولة، وسرطان المشيمة، وسرطان العظام، ومرض هودجكين Hodgkin [ورم في الغدد الليمفاوية].

وفي نفس الوقت، فإن هناك أعدادا كبيرة من مشابهاة أخرى عديدة لحمض الفوليك - وإن لم تكن قريبة بنفس الدرجة - قد تم تخليقها واختبارها، بما فيها مركبات ٤،٢ داي أمينو بيريميدين 2,4 diaminopyrimidines المستبدلة. ولقد أدى هذا البرنامج إلى اكتشاف صيل مفيد ضد البكتيريا من بين عملاء آخرين يسمى الترأى ميثوبريم Trimethoprim، وآخر فعال ضد البروتوزوا protozoa، البريميثامين premithamine. وتعمل جميع هذه المضادات للقوات عن طريق تثبيط إنزيم داي هيدروفولات ريككتاز DHFR. وفي بعض الأحيان فهي عالية الانتقائية من حيث نوعية الكائنات الدقيقة التي تؤثر فيها. فالترأى ميثوبريم - على سبيل المثال - له قابلية للارتباط مع إنزيم داي هيدروفولات ريككتاز DHFR لبكتيريا إي كولاي *E. coli* (*Escherichia coli*) تزداد مائة ألف مرة عن قابليتها للارتباط بإنزيم داي هيدروفولات ريككتاز DHFR في الفقايريات. وهذه الحقيقة تجعل الترأى ميثوبريم آمناً للاستخدام كمضاد حيوي حيث أنه يفضل الإنزيم البكتيري بشدة. ومنذ عقد مضى، بدأت دراسة العديد من إنزيمات داي هيدروفولات ريككتاز DHFRs بواسطة طرق الأشعة السينية البلورية لتحديد أسس التركيب الجزيئي المتصلة بنشاطها، ولتشير إلى الطريق نحو تصميم الدواء بناء على منهج منطقي قائم على تركيب الجزيئات.

ولقد بدأ هذا المسلك للدراسات البلورية بالأشعة السينية يوتى ثلوه. فقد تم - حتى الآن - تحديد تراكيب إنزيمات داي هيدروفولات ريككتاز DHFRs من ثلاث فصائل واسعة الاختلاف، وهي بالتحديد نوعي البكتيريا إي. كولاي *E. coli* ول. كازي *L. casei* (*Lactobacillus casei*)، والدجاج (ممثلا للفقايريات). وبالإضافة إلى ذلك، تم اختبار هذه التراكيب الإنزيمية بالشكل الذي تظهر به حين ترتبط بها جزيئات متعددة.

والملمح المثير للدهشة، الذي تمت رؤيته عند مقارنة جزيئات إنزيم داي هيدروفولات ريككتاز DHFR في الكائنات العضوية الدقيقة، هو التشابه القريب في طيقتها الكلية. ومن الواضح، أن التركيب الجزيئي العام للإنزيم قد تم الحفاظ عليه بشدة خلال ملايين السنين من التطور، على الرغم من أن خمسة وعشرين في المائة فقط من تتابع الحمض الأميني قد بقى بدون تغيير (بينما بقيت ثمانين في المائة من تتابعات الأحماض الأمينية في الفقايريات بدون تغيير).



لدراسات البأورية بالأشعة السينية تستطع كشف التركيب الجزيئية المعقدة.

ويسلّى إنزيم داي هيدروفولات ريدكتاز DHFR نموذجاً ممتازاً لدراسة كيف تثير الإنزيمات المتشابهة نيكليوتيدات النيكوتيناميد، $NADPH$ ، $NADH$ ، غير الفعالة نوعاً. ولقد أدرك الكيميائيون الحيويون الذين درسوا مصالك التمثيل الغذائي - لزم من طویل - أن نيكليوتيدات النيكوتيناميد تعمل كوسيط صالح لكافة أنواع الأكسدة والاختزال، وتمهد طريقاً لتبادل الإلكترونات في التفاعلات البيولوجية. ونجد الآن أن جواذب الكيمياء المجسّمية لوضع هذه النيكليوتيدات في إنزيم داي هيدروفولات ريدكتاز DHFR تسهل إنتقال الهيدريد خلال الروابط الهيدروجينية.

جبهات في كيمياء المواد الجينية [الوراثية]

Frontiers in the Chemistry of Genetic Materials

في الكائنات لاراقية - بما فيها الإنسان - تقدر نسبة النيكليوتيد التي تضع الشفرة فعلاً لتتابع الأحماض الأمينية في البروتينات، في شريط من الحمض النووي دنا DNA، بحوالى خمسة في المائة (٥٪) فقط. فما هو الدور الذي تقوم به نسبة الخمسة والتسعين في المائة (٩٥٪) الباقية؟ لقد اكتشف حديثاً أن نوعاً آخر من المعلومات يتم تشفيره في تتابع نيكليوتيدات الحمض النووي دنا DNA وعلى ما يبدو يتم تخزين معلومات

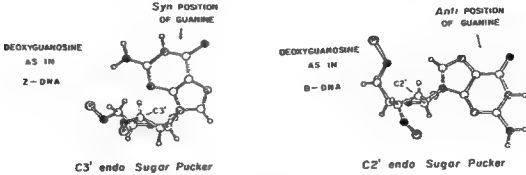
تتعلق بالهينات البنوية أو الأشكال المختلفة التي يستطيع الحمض النووي DNA أن يأخذها في هذا التتابع أيضا.

ولكن كيف يتم إحداث هذه التغيرات في الهيئة التركيبية؟ إنها تحدث حول روابط أحادية حيث يمكن حدوث حركات دورانية حرة نسبيا. وتسبب هذه الدورانات في التركيب الحلقي تجعد الحلقة أو تفضنها إلى أشكال غير مسطحة (هينات بنوية غير مستوية). وعادة ما يوجد حاجز من الطاقة بين التركيبين (أو الثلاثة) المسترخية. وتسمى المهينات البنوية المتناظرة [conformers - من حيث الطاقة التي تنتج من مثل هذا الدوران - إلا أن هذه الحواجز قد تكون صغيرة بحيث يصبح التحول بين هذه التركيبات سهلا نسبيا في درجة حرارة الغرفة. وفي تقاض حد للتظاهر المصموية لجزء، فإنه يمكن تحديد الهيئة البنوية له من خلال تدخلات ثاقوية، وهي قد تتغير استجابة لبيئتها المحيطة، ويمكن أن يتواجد مهينان أو أكثر في نفس الوقت في حالة اتزان ديناميكي.



لقد تم اكتشاف العديد من الخصائص للهينات البنوية للأحماض النووية. فعلى سبيل المثال، يؤدي تجعد حلقة الفيورنوز furanose - الشائع في كل من الحمض النووي DNA والحمض النووي RNA - إلى مرونة في أصعنتها القارية. ويوجد الفيورنوز - وهو سكر حلقي، خماسي الكربون، في العمود الفقري للأحماض النووية. ويمكن افتراض عدد من الهينات البنوية المختلفة باستخدام هذه الحلقة، إلا أن أكثرها ظهورا تسمى الهيئة الداخلية C2' endo. وتعتبر هذه الهيئة البنوية مميزة لنيكليوتيدات الحمض النووي DNA، بينما وجد تركيب آخر - الهيئة البنوية الداخلية C3' endo - بكثرة في نيكليوتيدات الحمض النووي RNA. ولابد أن نعلم المزيد عن حواجز الطاقة بين هاتين الهيئتين البنويتين. ومن المعتقد الآن أن حواجز الطاقة الفاصلة لهيئتين بنويتين مختلفتين هي أقل للنيكليوتيدات منفصلة الأكسجين عنها للريبونوكليوتيدات. ولقد وجد في التركيب ثلاثي الأبعاد للحمض النووي RNA المتحول الموجود في الخميرة - والذي يوجد له ستة وسبعون نيكليوتيدا - أن أغلبيتها تتخذ الهيئة البنوية C3' endo. ولذلك تأثير مهم في الفاصل بين مجموعات فوسفات محددة. فقد وجد أن مسافة الفوسفات - الفوسفات قريبة من 7 Å أنجستروما في الهيئة البنوية C2' endo بينما هي أقل من 7 Å أنجستروما في الهيئة البنوية C3' endo. وعلى ذلك، فإن التغيرات في مجعد السكر تجعل العمود الفقري البولي نيكليوتيدي مرنا، ولذلك فإنه يستطيع أن يتخذ أشكالا بنوية

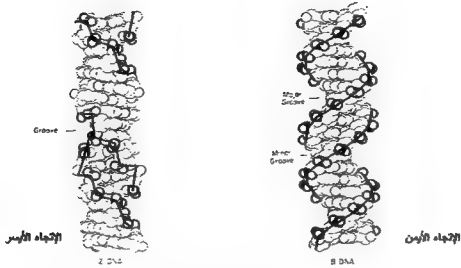
مختلفة. ونحتاج أن نعرف هذه الهيئات البنوية بمزيد من الدقة، ومدى سهولة تبادلها لمواقعها، وكيفية تأثيرها في الوظائف البيولوجية.



الاختلافات البسيطة لهم

لقد عرف لمدة ثلاثين عاما تقريبا أن حمض الخلية النووي DNA يأخذ هيتين بنويوتين مختلفتين يمينيتين B-DNA, A-DNA. ولقد سميتا يمينتان لأن حلزون الحمض النووي DNA يلتف إلى اليمين. والهيئة البنوية A هي التي تأخذ فيها جميع النيكليوتيدات منقوصة الأكسجين الشكل C3'endo، بينما تكون جميع النيكليوتيدات في B-DNA لها الشكل التوافقي الدخلى C2'endo. إلا أن هذا التصنيف البسيط إلى هيتين تركيبتين يمينيتين ممكنتين قد تغير الآن بشدة نتيجة لتحاليل التنشيط من بلورة أحادية. وللهشة، فلقد كشفت بعض هذه التحاليل عن وجود هيتات C2'endo و C3'endo متبادلة مع وجود مسافات متبادلة بين الفوسفاتات. وأدى ذلك إلى اكتشاف هيتات بنوية للأحماض النووية DNA متوافقة في المختبر متجهة يسارا. كما تم ربط البولي نيكليوتيدات معا بشكل مقصود بحيث يحدث تبالل قواعد البيورين purine، وقواعد البيريميدين pyrimidine مع بعضها بعضا. ويتخذ مثل هذا الجزيء هيئة بنوية يأخذ فيها البيورين الهيئة C3'endo بينما تأخذ البيريميدينات هيئة C2'endo. ويسمى هذا التركيب الحمض النووي DNA Z-DNA حيث يلتوى إلى اليسار ويظهر شكلا ثلاثيا غير منتظم.

تعتبر النظرة الشاملة للأحماض النووية - حاليا - أنها ذات هيتات بنوية نشطة. ويستند الآن أيضا احتمال أن تكون الهيئة البنوية للحمض النووي DNA B-DNA المتجه يمينا - والمعروف جيدا - في حالة توازن مع عدد من التركيب الأخرى، بما فيها Z-DNA المتجه يسارا. وسوف يكون التركيز لكثير من البحوث الكيميائية والبيولوجية على طبيعة هذه التغيرات في الهيئة البنوية. ونحتاج إلى مزيد من المعرفة عن كيفية تأثير هذه التغيرات في الهيئة البنوية بطروفيها المحيطة، أو بالتحويلات في الجزيء، أو بالتغيرات في تنسيق النيكليوتيدات.



الشكل الطبعة دلتا على مثال واحد

التركيب والوظيفة في الكيمياء الحيوية

Structure and Function in Biochemistry

يحدد التركيب الخواص، وتحدد الخواص الوظيفة، ولذلك فإن الجزيئات - من أبسطها مثل الكحول الإيثيلي، إلى جزيئات البروتين المنقطة ذات المعمار المتنوع - يكون تركيبها محكم الصلة بوظيفتها كالأوية، أو مضادات لجسم، أو حفازات حيوية (بيولوجية)، أو هرمونات، أو وسائط ناقلة، أو مستقبلات سطح الخلية، أو عناصر تركيبية، أو عضلات تحول الطاقة الكيميائية إلى شغل.

والسؤال الرئيسي الذي نود الإجابة عليه، هو كيف يمكن لتركيب البروتين أن يحدد وظيفته؟ وأحد السبل لدراسة ذلك هو توليد تباينات تركيبية عديدة للبروتين بأسلوب محكم بتغيير التتابع لأحماضه الأمينية بدقة. ويمكن بهذه الطريقة ضبط التركيب ثلاثي الأبعاد الدقيق للبروتين للسماح بتحليل منطقي لعلاقة التركيب بالوظيفة.

ولدينا اليوم طرق تسمح لنا بتحقيق هذه الغاية، فقد علمتنا البيولوجيا الجزيئية الحديثة كيف نضع أي جزء - تقريباً - من الحمض النووي دنا DNA في كائن عضوي دقيق، ونجعله بذلك يخلق البروتين الذي يقوم هذا الحمض النووي دنا DNA بتشغيله. ولقد مكنتنا الكيمياء العضوية الحديثة - في نفس الوقت - من تخليق تتابعات من النيكلوتيدات، التي تكون أجزاء من الجينات بسرعة وسهولة. ويمكن استخدام هذه الأجزاء من الجينات

إن لتغير التنوع المطلوب للتواعد في الجينة البروتين الأصل. وعلى ذلك، يمكن إنتاج بروتين محل له تنوع مغاير من الأحماض الأمينية، كما يمكن الحصول على تركيب ووظائف لم تكن متاحة أبدا من قبل. ويطلق على هذه الطريقة لخلق تغيرات لحياتية محددة من البروتينات الطبيعية - رسميا - "لتغيرات الأحيائية الموجهة نحو الأوليوجينيكليوتيدات (*Oligonucleotide directed mutagenesis*)"، ويمكن أن تؤدي هذه الطريقة إلى الحصول على بروتينات بأى تركيب نرغبه. وبالإضافة إلى ذلك، فمجرد تحضير جزيء مفرد من الجينة لهذا البروتين، يمكن إنتاج البروتين نفسه بعد ذلك إلى الأبد في كائنات دقيقة وبأى كميات نرغبها.

وتركز هذه الطرق على خلق البروتين المطفر بتتابع حمض أميني محدد من قبل. وهذه الطرق مفيدة لمعرفة خواص البروتين الذى تغير بشكل محدد، ووظيفته. وهناك طريق بديل لتحقيق ذلك، وهو خلق عدد كبير من البدائل التركيبية المتنوعة، ونقرر أيها أظهرت الخواص المطلوبة، ثم نرجع ثانية ونحدد التركيب لهذه البروتينات المرغوبة. ويمكن إحداث هذا التغير الإحيائي العشوائى فى أى مكان فى الجينة محل الاهتمام، أو تحديده فى نطاق محدد من الجينة، حتى يمكن التحكم بشكل أحسن فى الخواص المحتملة للبروتين.

ويمكن فى الوقت الحالى تحضير الأوليوجينيكليوتيدات بعائد يصل إلى ثمانية وتسعين فى المائة، بمعدل قاعدة واحدة كل خمس دقائق. وتستطيع التصنيف هنا أن تجعل التخليق السريع لجينات بأكملها (بدلا من مجرد تحضير الأوليوجينيكليوتيدات) عملية روتينية، وبالتالي فإنها تعجل بشدة بخلق بروتينات جديدة. ويمكن التنبؤ بتصنيفات هائلة فى الطرق الكيمائية، والكيميوحيوية، لتحديد تنوع التواعد فى تنوع الأحماض النووية والأحماض الأمينية فى البروتينات. ويمكن حاليا لجهاز آلى يسمى 'محدد للتنوع فى الطور الغازى' أن يحدد بشكل موثوق به ستين حمضا أمينيا متتاليا (تسمى وحدات) من الطرف الأمينى للبروتين. وقد يسمح استخدام مطياف الكتلة الترادفى - أو أى طرق مبتكرة أخرى - بتحديد التنوع الكامل لبروتين به عدة مئات من الوحدات بطرق آلية.

تركيب الجينة وتفصيل الحمض النووى رنا

Gene Structure and RNA Splicing

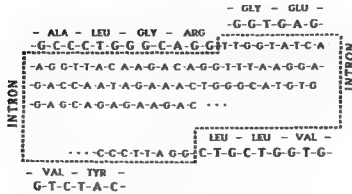
لقد أفرز تضائل عدد من التطورات الحديثة رؤية باهرة فى تركيب الجينة فى الإنسان وكائنات أخرى معقدة. وتشمل هذه التطورات القدرة على تجميع الأحماض النووية دنا DNAs من كائنات مختلفة، والقدرة على اكتشاف أى من الأجزاء الخاصة بالحمض النووى دنا DNA هى التى تقوم بتكوين شفرة بروتينات معينة

والعمل على عزلها، والقدرة على تحديد تتابع النيكلويد لأجزاء طويلة من الحمض النووي دنا DNA. ولقد أثارت هذه المعارف الجديدة أسئلة عديدة، وفتحت مجالات جديدة للبحوث.

ويمثل العثور على ذلك الجزء من الحمض النووي دنا DNA الذى يحتوى على جينة مفردة من المادة الجينية الكلية فى خلية أممية، العثور على إبرة وهدية فى كومة قش. وتكون التتبعات التى تحدد جينة واحدة بذاتها نحو جزء من مليون من المادة الجينية الكلية. ولقد كان الحل لهذه المشكلة هو استخدام طرق الأحماض النووية دنا DNA المنمجة لتوزيع أجزاء من حمض نووى دنا DNA أممى فى ما يزيد عن مليون بكتيريا سريعة الانقسام، ثم يتم تنمية كل من هذه البكتيريا على حدة بعد ذلك لتتولى زراعة بلكملها من نتاج هذه البكتيريا المفردة. ويتم بعد ذلك تحديد زراعة البكتيريا التى تحوى الجينة محل الاهتمام بواسطة بعض الطرق التشخيصية، التى تبحث عن وظيفة الجينة المرغوبة. وتنتج كل زراعة بكتيرية سريعة النمو بلايينا من النسخ المتماثلة من كل جينة، التى يمكن عندئذ عزلها كمادة كيميائية نقية. وتسمى هذه العملية بتسليـ clonng. ولقد تم تقوية أجزاء من الحمض النووي دنا DNA لما يزيد كثيرا عن مائة جينة أممية حتى الآن بهذه الطريقة. كما تم عزل عدد مشابه من الجينات من تآليل من الفصلات الجينية الأخرى، مثل الفار. وتم عزل عدد أكبر من الجينات من كتلتات أبسط مثل الخميرة.

والجلوبين Globin بروتين وجد فى مكونات الدم؛ الهيموجلوبين. ويتم قطع تتابع الحمض النووي دنا DNA الذى يكون شفرة بروتين الجلوبين فى أماكن بتتبعات لا تسبب تكوين شفرة للبروتين. وهذا هو الحال للجينات فى الخلايا الإيوكاريوتية eukaryotic (الخلايا حقيقية النواة)، ويتم مقاطعة مجال التشفير بامتداد واحد أو أكثر من الحمض النووي دنا DNA عديم الشفرة - يسمى التتبعات الفاصلة أو الإنترونات. introns ولقد سميت الإنترونات أيضا "الشفرات القديمة" إلا أنه قد تم الاكتشاف بأنه قد يكون لها وظائف عديدة هامة. فلقد وجدت الإنترونات فى معظم الجينات التى تكون شفرة رسول الحمض النووي رنا RNA، ووجدت كذلك فى بعض الجينات التى تصبغ شفرة نقل الحمض النووي رنا RNA، والحمض النووي رنا RNA الريبوسومى. وفى كل الأحوال التى تمت دراستها، فقد تم نسخ الإنترونات [فاصلات] مع تتبعات الشفرة المجاورة كجزء من بادئ كبير للحمض النووي رنا RNA. ويتم بعد ذلك إزالة الإنترونات [فاصلات] بواسطة عملية تقسيم تسمى تقصيل [فصل وإعادة توصيل] الحمض النووي رنا RNA، التى تنتج جزيء حمض نووى رنا RNA فعال له مجال تشفير مستمر. ويوجد على سبيل المثال إيترونان [فاصلان] فى جينة الجلوبين الأممى. وبعد إزالتها، فإن رسول الحمض النووي رنا RNA يتم نقله من النواة إلى السيتوبلازم لترجمته إلى بروتين الجلوبين.

جزء من جينة β - جلوبين الأدمية



مباعدات الفواصل، يتم إزالتها لتتبقى مرسل الحمض النووي رنا RNA

إن ظاهرة تفصيل الحمض النووي رنا RNA شائعة في الخلايا التي توجد بها نواة، "الإيوكاريوتات *eukaryotes*" [حقيقية النواة]، إلا أنه من المستقد أنها لأحدث في خلايا بدون نوية واضحة تماما: بروكاريوتات *prokaryotes* [أولية النواة]. وهذه هي الخطوة الوحيدة الرئيسية في تعبير الجينة التي تختلف فيها الإيوكاريوتات والبروكاريوتات بشكل محسوس. ومن أجل ذلك فإله من المثير أن نختبر مجرد كيف ينظم الحمض النووي رنا RNA تعبير الجينات ويؤثر فيها. بالإضافة إلى ذلك، فقد تم فحص احتمالية أن تكون الإنترونات [الفواصل] في الشفرة الوراثية هي المعسولة عن تطور الجينات الإيوكاريوتية.

وسوف يكون تأثير البحوث المستقبلية في تركيب الجينة، وتعبير الجينة، مفيدا جدا للمجتمع. فالعديد من الأمراض الأدمية هي نتيجة لعيوب في تعبير الجينات. وقد تؤدي المعلومات حول طبيعة التغيرات الوراثية في خلايا السرطان إلى سبل جديدة لعلاج السرطان بالمقار. كما أن عملية التقدم في السن مازالت غير مفهومة بقدر كبير، ومن الممكن أن يتم لتحكم في بعض الجوانب التدميرية للمكونة لهذه الظاهرة عن طريق فاعلية بعض نواتج الجينات القليلة، وربما يؤدي تحديد الوظائف لهذه الجينات لعلاج محسن للمرضى المتقدمين في السن.

Chemical & Engineering News

- "Experts Probe Issues, Chemistry of Light-Activated Pesticides" by R.L. Rawls, (C. & E.N. staff), vol. 64, pp. 21-24, Sept. 22, 1986.
- "Anticancer Drug Cisplatin's Mode of Action Becomes Clearer" by R. Dagani (C. & E.N. staff), vol. 63, pp. 20-21, Dec. 16, 1985.
- "Electrochemical Techniques Benefit Bionalysis" (C. & E.N. staff), vol. 63, pp. 32-33, Jan. 14, 1985.
- "Penn Chemists Synthesize Complex Natural Antibiotics" by R. Dagani (C. & E.N. staff), vol. 62, pp. 17-19, Oct. 15, 1984.
- "Potentiometric Electrode Aims to Measure Antibody Levels" by R. Rawls (C. & E.N. staff), vol. 62, pp. 32-33, Apr. 2, 1984.

Science

- "Long Range Electron Transfer in Heme

Proteins" by S.L. Mayo, W.R. Ellis, R.J. Crutchley, and H.B. Gray, vol. 233, pp. 948-952, Aug. 29, 1986.

"Transformation Growth Factor—Biological Function and Chemical Structure" by M.B. Sporn, A.B. Roberts, L.M. Wakefield, and R.K. Assoian, vol. 233, pp. 632-634, Aug. 8, 1986.

"The Intervening Sequence RNA of *Tetrahymena* is an Enzyme" by A.G. Zang and T.R. Cech, vol. 231, pp. 470-475, Jan. 31, 1986.

Chem Matters

- "Natural Dyes" pp. 4-8, December 1986.
- "Autumn Leaves" pp. 7-10, October 1986.
- "Lipstick" pp. 8-11, December 1985.

شيء مقابل لا شيء

Something for Nothing

كان جدى يقول "لا توجد وجبة غذاء بدون مقابل"، وكانت هذه طريقته فى قول أنك لن تستطيع أبدا الحصول على شيء مقابل لا شيء. إلا أننا الآن - يا جدى - لسنا متأكدين تماما! فى الاكتشافات الحديثة للمواد فائقة التوصيلية فى درجات الحرارة العالية جعلت كل شخص يتحدث عن رؤى مذهلة - مثل قطارات تركب على الهواء، وطلقة كهربية تنتقل من نيفادا إلى ألاسكا بدون أى فقد فى الطريق.

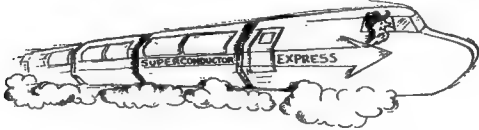
"كامرانج أونز"، رجل هولندى، بدأ كل هذا فى عام ١٩١١، حين قام بتبريد الفلزات إلى درجات حرارة منخفضة، فانخفضت المقاومة للكهرباء التى تحد التوصيلية الكهربية بسلاسة مع انخفاض درجة الحرارة. ولقد شرح المنظرون أن سريان التيار الكهربى يتطلب أن تتحرك الإلكترونات خلال بلورة الفلز، إلا أنه طوال تحرك الإلكترونات تظل تركطم بذرات الفلز المهتزة، فتفقد طاقة، وتولد حرارة. وإذا بردت البلورة، فإن الذبذبات الشبكية للبلورة تضيع، وتحدث بالتالى استحداثات أقل غير كافية لإبطاء سرعة الإلكترونات. ولقد أشارت النظرية بثقة إلى أن المقاومة سوف تصل إلى الصفر، فقط حين تصل درجة الحرارة إلى درجة "الصفر المطلق" المستحيلة المنال.

ولكن حينما برد "أونز" فارتبط إلى درجة حرارة الهيليوم السائل، حصل على مفاجأة عمره. فبعد درجة حرارة ٤.٢ كلفن، هبطت المقاومة الكهربية فجأة إلى درجة منخفضة جدا حتى أنه لم يتمكن من قياسها. وتحت هذه الدرجة الحرجة للحرارة، Tc، فإن التيار الكهربى - بمجرد أن يبدأ - يظل ساريا لأسابيع، وشهور، بل حتى سنين. والمقاومة التى عادة متوقفة هذا التيار قد أصبحت حقا صفرا، فلقد أصبح المعدن لائق التوصيلية [الكهربية].

وحين تم اكتشاف موصلات فائقة [لتوصيل الكهربى] جديدة، فإن أعلى درجة حرارة حرجة Tc معروفة قد زحفت ببطء إلى أعلى. ولقد كان الرقم القياسى العالمى ١٥ (خمس عشرة) كلفن فى عام ١٩٤١ باكتشاف الموصل الفائق ثنائى العنصر (المزدوج) نيتريد النيوبيوم Nb N. وحقق مركب ثنائى مزدوج آخر - نيوبييد

لجورمانيوم NbGe. منذ اكتشافه في عام ١٩٧٣ سبقا بدرجة حرارة حرجة T_c وصلت إلى ٢٢ كلفن . وهنا برد التقدّم (التفورية مقصودة).

ويحتذى في عام ١٩٨٦، انتقد الغطاء. أولاً: وجد أن مركب أكسيد نحاس رباعي يصبح فائق التوصيلية عند درجة حرارة ٢٧ كلفن. وفي غضون الشهور التالية، طورت شملت تم عن درجات حرارة حرجة ممكنة تصل إلى ٤٠ كلفن، ٥٢ كلفن، ٩٤ كلفن، بل ٢٤٠ كلفن. وبالمثل على مدار الساعة، أدرك العلماء في الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا واليابان، في النهاية، أن بعض أكسيد النحاس رباعية العناصر ذات تركيب البروسكيت البالورية الطبقة هي موصلات فائقة حقيقية ذات درجة حرارة حرجة T_c قريبة من ٩٤ كلفن. ولقد كان الفتح في هذا المجال هو مركب إيتريم - يايروم $YBa_2 Cu_3 O_x$ ، وقد تكون x عددا غير مكتمل، يقترب من ٧، وأصبح واضحا في الحال أنه يمكن استبدال الإيتريوم بستة أو سبعة عناصر من اللانثانيدات، بينما يستطيع الاسترونتيوم والكالسيوم أن يحلا محل بعض ذرات الباريوم.



وإلى أين نذهب من هنا؟ يستطيع أي شخص يشعر بأن فائق الكهرباء باهظة جدا أن يبتهج: فإن مايقرب من عشرين في المائة من الطاقة الكهربائية التي يتم تحريكها حول الدولة الأمريكية تفقد في خطوط التوصيل النحاسية. وهي طاقة كافية لإضاءة كل الساحل الغربي [للقارة الأمريكية]. وحيث أن النيتروجين السائل - عند درجة حرارة ٧٧ كلفن - هو مبرد رخيص الثمن، فإنه يمكن تحمل تكاليف التوصيلية الفائقة الآن. ويمكن التكون بمصر جديد من المحركات الدقيقة إلى التربينات الهائلة في محطات الكهرباء المقبية. وفي أغلب أجهزتنا للكمبيوتر القوية، فإن فقدان الحرارة يحد من حجم القدرة الكهربائية، وبالتالي من قدرة الكمبيوتر. وتخفى هذه المشكلة - بجانب مشكلة المقاومة - إذا كانت التوصيلات من مواد فائقة التوصيلية. إلا أن أغلب التوقعات الممتعة تتعلق باستخدام الممغنطات فائقة التوصيلية، وهي بالتأكيد سوف تخفض تكلفة الرنين النووي المغناطيسي الطبي المصور لكل الجسم. وقد ترفع الممغنطات فائقة التوصيلية قطارات كاملة حتى تستطيع أن تركب على وسادة من الهواء عديمة الاحتكاك فطليا.

وبذلك فإن خفض المقاومة إلى الصفر يعطينا حقا شيئا مقابلا لاشيء، وبالمناسبة، هل تريد يا جدي أن تشاركنا في وجبة غذاء مجانية؟

٤ - ج- رفاهية قومية

National Well-Being

تشارك البحوث في كل مجالات الكيمياء في صنع بيئة أفضل وخلق اقتصاد ثابت ومنقاس، إلا أن بعض مجالات البحوث هي المفتاح إلى التطور في هذا العالم. وعلى سبيل المثال - فإن علوم السطوح بما تتضمنه من الحفازات الجديدة غير المتجانسة تمهد لمعين لا ينضب له أهمية كمسوى للتقدم الاقتصادي. ومن المتوقع أيضا أن تشارك كيمياء الطور المكثف، وطرق الفصل الحديثة، بلعماد جديدة مثمرة. إن الجبهات الجديدة في الكيمياء التحليلية تدعم تقدم جميع المجالات الأخرى في الكيمياء وتشارك فيها. فالكيمياء التحليلية هي حجر الزاوية الذي تبني عليه مراقبة وإدارة البيئة. وأخيرا فإن الكيمياء النووية قد تفرعت في مشروع منهان للحرب العلمية الثانية، وما يزال لها تأثير مهم حيث أن احتياجات العالم من الطاقة قد تتضمن مفاعلات نووية (على الرغم من تشرنوبل)، كما يعتمد سلام العالم حاليا على تزيّن مزرع لحشلة النووية. وفي كل من هذه المجالات توجد جبهات متفكحة وفرس ذهنية مجزية يمكن تعيها.

الكيمياء على الأسطح الصلبة

Chemistry at Solid Surfaces

إن أسطح الفلزات والجوامد الأيونية - هي بطبيعتها - نشطة كيميائيا. والسبب واضح، فإن البلورة الداخلية مبنية على أساس تربيى يملئ كل ذرة داخلية أحسن ترابط كيميائى ممكن مع الذرات المجاورة حولها في كل الأبعاد الثلاثة. أما على السطح، فإن الذرات لها قدرة ترابط غير مكتملة - حيث أن الذرات المجاورة متفكدة في اتجاه واحد على الأقل. وبالتالي فإن هذا مجال له نشاط كيميائى خاص، وله أهمية غير عالية للكيميائيين. وأهمية هذا السلوك الخاص ببساطة لا تحتاج إلى تأكيد، فالتآكل يحدث بالطبع على أسطح الحديد بتأثيرات سيئة واضحة على تركيب عديدة مفيدة، بدءا من برج إيفل الشاهق إلى المسمار البديى. وتشير التقديرات إلى أن التآكل يكلف اقتصاد الولايات المتحدة الأمريكية بلايين الدولارات سنويا. والتفاعل السريع الذى يحدث على أسطح الألوومنيوم عند تعرضه للهواء يكون غطاء جليا من الأكسيد خمللا إلى حد

بعيد. وبالتالي فنحن نستطيع أن نحصل بأمان على فوائد رقائق الألومنيوم في المطبخ على الرغم من أن الألومنيوم قابل للاشتعال عند درجات حرارة عالية بدرجة كافية. وتعود الأهمية الكبرى للكيمياء السطح إلى أنها تسيغ نشاطية حفزية شديدة الفاعلية على بعض الأسطح. وهذه القدرة المضاعفة بعشرات عديدة من المرات للأسطح الجلمدة على تمجول التفاعلات الكيميائية - دون أن تستهلك - تسمى الحفز غير المتجانس. ولقد تمت الإشارة إلى قيمتها العظيمة - كسلسل لعمليات تجارية ذات قيمة اقتصادية غير محدودة - في الفصل الثالث ب، ج- وهي تمهد لأحد أكثر الجبهات أهمية وفاعلية في الكيمياء.

والحفز غير المتجانس ليس بجديد، إلا أن الجديد هو ذلك الحشد من الأجهزة القوية، التي تم تطويرها على مدى السنوات الخمس عشر الأخيرة، والتي أمكننا أخيراً بوسائل تجريبية للتعرف على الكيمياء على سطح أثناء حدوث هذه الكيمياء. ولقد بقي الحفز - لعدة عقود - بدون هذه الطرق، فقا غلمضا. ولدينا الآن أجهزة نقوم بواسطتها بتشخيص طبيعة سطح الحفز بدقة، ودراسة للجزيئات أثناء تفاعلها. ونقوم الآن بتجميع المخزون من البيانات الكمية التي نحتاجها للحفز ليتحول من كونه فنا إلى علم حقيقي. والتحدى الأذهنى لهنم السلوك الكيميائي للجزيئات على سطح، دفع علم الأسطح إلى خضم البحوث الأساسية في أغلب أقسام الكيمياء والهندسة الكيميائية.

وسوف يتم وصف أجهزة علوم السطح في الفصل الخامس ج، وستتولول هنا وصف بعض ملامح البحوث البارزة واثاقها المثمرة.

تركيب الأسطح الجلمدة

The Structure of Solid Surfaces

ناقشنا سابقاً - في الفصل الثالث ج- دور أسطح فلزية محددة في إعادة تركيب الهيدروكربونات حفزياً لإنتاج الجازولين. وكمثال ثان، فإن البحوث حول الإنتاج الحفزي للأمونيا من عنصرى النيتروجين والهيدروجين لها نص القدر من الأهمية، وذلك لأن الأمونيا NH_3 مركب سلعى حيوي، فهو يساعد على توفير (أو تحديد) تموين العالم بالغذاء. ويستطيع النيتروجين N_2 والهيدروجين H_2 أن يتفاعلا عند درجات الحرارة المرتفعة لتكوين الأمونيا NH_3 على بلورات متكاملة [مثالية] لحفز من الحديد. وتعتمد فاعلية الحفز على مدى مراعة قوام كل المواقع على السطح - بلمتأثر التفاعلات، وتشجيعها على إعادة الترتيب كيميائياً، وعندئذ إطلاق المنتجات حتى يستطيع الموقع أن يبدأ العملية مرة ثانية. وتزيد فاعلية الوجه البلورى للحديد - المميز (١٠١) - في فاعليته نحو أربعمئة وثلاثين مرة عن وجه البلورة المحكم الرص (١٠١)، كما يزيد ثلاث عشرة مرة في فاعليته عن الوجه الأيسر (١٠٠٠). ويتأكد الآن أن الخطوة المحددة لمعدل التفاعل هي

كسر رابطة النيتروجين - النيتروجين القوية لجزءه النيتروجين N_2 (٢٢٥ كيلو سعر لكل مول)، ويحدث ذلك ببطءة تنشيط تقترب من ثلاثة كيلو سعر لكل مول على الوجه (٠٠٠١)، إلا أن ذلك يتم ببطءة تنشيط تبلغ صفرا تقريبا على السطح (١٠١٠١) للشط بشكل خاص.

ونظرا لهذا التأثير في النشاط الحفزي، فإن تركيب الأسطح تجتذب اهتماما بحثيا كثيرا. وتظهر الجسيمات الصغيرة أسطحاً عديدة مختلفة، ويتوقف ذلك على كيفية تحضيرها. وحين تنمو الجسيمات الفلزية، فإنها تصبح مثل المادة الداخلية المصمتة، وتميل إلى تفضيل أوجه بدون بروزات أو قناعات. ومن المثير أن الذرات في الطبقة السطحية يمكن أن تقع أقرب إلى الفلزات المجاورة لها في الطبقة التالية لأكثر مما لو كانت موضوعة في عرق البلورة الداخلي. والأخطر من ذلك، ونظرا لعدم اكتمال الربط للذرات السطحية، فقد تبحث هذه الذرات عن مواقع لتزاح مختلفة عن الرص المجهود في المادة الداخلية حتى تحسن ترابطها. ولقد وجدت مثل هذه إعادة للتركيب السطح في البلاتين، والذهب، والسيليكون، والجرمانيوم.

وهناك سؤال آخر هام يمكن استكشافه تجريبيا الآن، عن التركيب الكيميائي للسطح، فحتى أغنى المعادن يكون بها بعض الشوائب، وقد تؤثر هذه الشوائب بشكل ملحوظ في بعض خواص الفلزات وتشبه الموصلات. ويصبح السؤال الحاسم ماهو المقدار الذي تفضله شوائب معينة لتتركز على السطح. والقارق في الربط بين الذرات المضيفة [المائلة] وذرات الشوائب هو الذي يوضح لماذا تميل ذرات الكتلة الداخلية إلى رفض الشوائب. وقد يسبب نفس هذا القارق استقبال الشوائب بترحاب كإضافه على السطح، حيث لا يستطيع ذرات المعال وحدها أن تشبع قدرتها الترابطة. وهناك حالات تصبح فيها الشوائب - بتركيزات على مستوى أجزاء من المليون - مركزة جدا على السطح حتى أنها تغطيه بالكامل. ويؤثر هذا بقوة في الكيمياء عند هذا السطح.

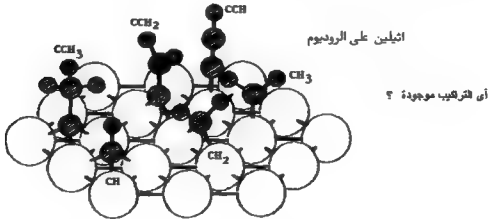
بالطبع، فإن هذا الوضع موجود دائما في فلزات مكونة من عنصرين أو أكثر. فهناك زيادة من الفضة على أسطح سبائك الذهب والفضة، وزيادة من النحاس على أسطح سبائك النحاس والنيكل، وزيادة من الذهب على أسطح سبائك الذهب والقصدير. ولقد وجد أن بعض الفلزات التي لاكتوب بسهولة في بعضها بعضا في المعق، تخرج بأى نسبة على السطح. وهناك احتياج خاص للبيانات التجريبية وفهمها في هذا الوقت حيث تتم دراسة أنواع من المواد الثنائية والثلاثية من أجل خواصها الكهربائية بين الأسطح.

وخلالمة القول، فإن تحديد التركيب الذري للأسطح - وتكوين السطح - هو أساس فهم التنوع الهائل لخواص الأسطح التي نلقى الآن تطبيقات عملية هامة. فهي نقطة البداية لتقديم علم التآكل، والحفز غير المتجانس، والتشحيم، والاتصاق، بالإضافة إلى إنتاج أسطح جديدة ذات خواص إلكترونية مبتكرة.

الجزئيات الممتزة، الإرتباط الكيميائي عند السطح

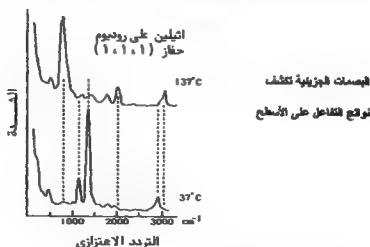
Adsorbed Molecules; Chemical Bonding at the Surface

لعمود عديدة، كانت قوة الربط لمادة ممتزة على سطح، تقلل بمدى سهولة إزالتها عند إعادة التسخين. ويمكن إزالة بعض المواد بسهولة عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة أو أعلى منها. ويسمى هذا الموقف تقليدياً "بالامتزاز الفيزيائي" *physisorption*، حيث تحتفظ المادة الممتزة بشكلها الجزيئي وترتبط بالسطح بقوة ضعيفة فقط، مثل تدخل "قلم درفال" أو الترابط الهيدروجيني. وهناك مواد أخرى يقوم السطح بإسلاكها بشدة أكثر، ولا يمكن إزالتها إلا بالتسخين إلى درجات حرارة أعلى كثيراً - ربما مائتي درجة إلى ستمائة درجة سلسيوس. وهذا، فيه يتم تداخل الرابطة التساهمية مع السطح، وربما يكون التركيب الجزيئي للمادة الممتزة مختلفاً عما كان قبل الامتزاز. وتسمى هذه الحالة "الامتزاز الكيميائي" وهي غالباً ما تشارك في مرحلة ما في أي حفز غير متجانس. وبالتالي، فإن فهم التركيب الجزيئي والخواص الكيميائية للجزئيات الممتزة كيميائياً يقع في صميم الامتزاز غير المتجانس.



إن إمتزاز أول أكسيد الكربون على أسطح الفلز قد جذب - تاريخياً - الإنتباه الأكبر من بين الجزئيات الصغيرة. ويرجع ذلك، إلى حد كبير، إلى أن خواصه الطيفية تسمح بالكشف عن عدد ضئيل من جزيئات أول أكسيد الكربون، CO، على السطح. وهذا من حسن الطالع، لأن واحدة من أكثر مشكلاتنا إلحاحاً اليوم هي تحويل الفحم إلى مخزون هيدروكربوني مفيد، وعادة ما يتم التوصل إلى ذلك من خلال أول أكسيد الكربون. وتستخدم العديد من العمليات الحفزية أول أكسيد الكربون كوسيط في شكل غاز اسطناع "syn gas" وهو خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين المشتق من الفحم (انظر الفصل الثالث ج، وجدول ٣ - ج - ٢). وهناك منظومة رئيسية أخرى وهي الإيثيلين الممتز على أسطح فلز حفزي، فقد عرف عن السلوك الحراري للإيثيلين - أنه يمتز كيميائياً على حفزات الإيثيلين والروديوم، وتستطيع أن نضيف الآن معلومة عن

التركيب التي تكونت على السطح من خلال الملاحظة المباشرة للترددات الاهتزازية للتصاقل الممتدة. ومن الممكن أحيانا مشاهدة هذه الترددات مباشرة من خلال امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء، إلا أن تقديم طيف طاقة الإلكترون المقودة (EELS) قد عجل هذه الدراسات بشكل عظيم، فالتذبذبات الجزيئية المميزة مسجلة في توزيع الطاقة للإلكترونات المرتدة من سطح المعدن. وتطلى هذه الترددات بصفة مميزة يمكن تفسيرها بسهولة بواسطة الكيمياء الجيبر في إيجاد الصلة بين طيف الأشعة تحت الحمراء والتركيب الجزيئية (أنظر الفصل الخامس - ج). وفيما يتعلق بالمتزاز الإيثيلين على الروديوم، فإن طيف طاقة الإلكترون المقودة EELS يظهر بوضوح أن جزيء الإيثيلين قد تغير تركيبيا بعد الإمتزاز - حتى عند درجة حرارة الغرفة. وعند تكلفته إلى درجة خمسين سلسيوس أو كذلك، فإن الطيف يستمر في التغير بدرجة كبير. وحين تتغير درجة الحرارة بمقدار مائة درجة سلسيوس، يظهر الطيف أن هناك تفاعلات قد حدثت، وأن الهيدروكربونات الموجودة الآن على السطح لها تركيب جديدة. وتكشف لطيف طاقة الإلكترون المقودة EELS - عندئذ - أي من التركيب السطحية الممكنة (C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H , CH_3 , CH_2 , CH) هي الموجودة عند درجة حرارة معينة، ثم تتبع تكونها بالتالي عند رفع درجة الحرارة. وهذه المعرفة الوثيقة بالأحداث الكيميائية التي تحدث على سطح الحفاز تمهد الأساس لفهم مفصل لسلوية لحد الهيدروجين واكتسابه حفزيا في الإيثيلين، وهي تفاعلات هامة في الحديد من العمليات الكيميائية



الامتزاز المشترك على الأسطح

Coadsorption on Surfaces

تأخذ الكيمياء التي تتم على الأسطح بعدا جديدا حين تمتز مادتان على نفس السطح. ويتحول الاهتمام عندئذ من تدخل الممتز مع السطح إلى تدخل نوعين مختلفين من الجزيئات حين يشتركان في المناخ الخاص الذي يقدمه السطح.

والطريقة الأولى التي يمكن أن يحدث بها هذا التدخل هي حين تغير إحدى المواد الممتزة المناخ الخاص الذي يتعرض له الممتز الثاني. فعلى سبيل المثال، سيقوم سطح فلز الموليبدنوم بالتنظيف بتكسير جزيء الثيوفين C_6H_4S thiophene - المحتوي على الكبريت. إلا أنه في حالة الإمتزاز المشترك مع عنصر الكبريت، فإن الكبريت يمتز كيميائياً بشكل قوى على المواقع النشطة المحتاجة إلى تكسير الثيوفين، وبالتالي فإن الكبريت "يسم" الحفز لهذا التفاعل بالذات، ولهذا التفاعل أهمية كبيرة لأن الثيوفين هو شاقبة نوعب في إزالتها من الجازولين.

وكمثال ثان، فإن أول أكسيد الكربون يمتز فيزيقياً على الروديوم، ولقد تبين ذلك عن طريقين: من سهولة إزالته بالتففة، ومن تردده الاهتزازي على السطح المشابه لتردد أول أكسيد الكربون الغازي. فإذا غطي خمسين في المئة من الروديوم بواسطة البوتاسيوم الممتز المشترك في حالة ماء، فإن أول أكسيد الكربون، CO، يصبح ممتزاً كيميائياً بدلاً من امتزازه الفيزيائي. ويظهر طيف طاقة الإلكترون المقودة EELS تردداً اهتزازياً لأول أكسيد الكربون ينم عن تركيب شبيه بالجسر، ويدل التردد على وجود رابطة مزدوجة للكربون - الأكسجين. ويتم تفضيل درجة أول أكسيد الكربون تحت هذه الظروف، ويؤدي ذلك إلى إنتاج الكفكات والكيكات مرغوبة ذات وزن جزيئي مرتفع (هيدروكربونات تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة أو أكثر) (انظر مناقشة غاز الإصطناع "Syn gas" في الفصل الثالث ج).

ويجدر بالطبع ذكر التفاعل المباشر بين كل من المادتين الممتزتين، وسوف تتم رؤية ذلك مستقبلاً كأصل لأغلب الكيمياء الجديدة التي تستطيع أن تحدث في هذا المجال الخاص للتفاعل. ولقد تمت الإشارة سابقاً إلى مثال واضح، وهو درجة الإيثيلين (C_2H_4) وحين يمتز الهيدروجين على أسطح البلاتين أو الروديوم، فإن جزيء الهيدروجين ينشط، وترتبط ذرتا الهيدروجين كل على حدة بذرات الفلز. والآن حين يتم الامتزاز المشترك مع الإيثيلين فإنه لايقبل جزيئات هيدروجين H_2 على الإطلاق. وبدلاً من ذلك يجد جزيء الإيثيلين ذرات هيدروجين مفردة متصلة بالسطح. ومن الواضح أنه إذا تفاعل الهيدروجين والإيثيلين الممتزان المشاركان معاً، فيهما سوف يتبعان مساراً للتفاعل مميز للأصناف القطعية الموجودة على السطح، وسوف يكون ذلك محكوماً بطاقات تنشيط مختلفة عن تلك الناتجة عن تقابل الهيدروجين H_2 والإيثيلين C_2H_4 في الطور الغازي.

دراسات الطور المكثف

Condensed Phase Studies

تتطلب العديد من التحديات المواجهة للكيمياء، وعلوم الحالة الجامدة، وعلوم الأرض، والكيمياء الحيوية، والفيزياء الحيوية، القدرة على فهم خواص الأطوار المكثفة: السوائل والمواد، والتعامل معها. والكيمياء هنا مركزية حيث أن خواص الطور المكثف تنتج مباشرة من القوى الداخلية بين الفترات بعضها بعضا في داخل الجزيء. وبين الجزيئات بعضها بعضا الموجودة في هذه الأطوار.

الخواص الضوئية والإلكترونية للمواد

Optical and Electronic Properties of Solids

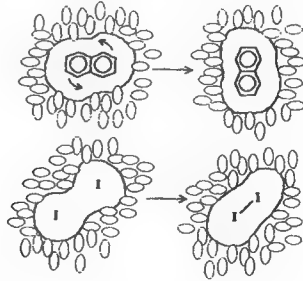
لقد ثبت في خلال الأعوام الخمسة عشر إلى العشرين الماضية، أن الضغط العالي عبارة عن أداة فعالة في دراسة الظواهر الإلكترونية في المواد. فيضع الانضغاط الجزيئات لتصبح أكثر تقريبا من بعضها بعضا، ويزيد ذلك من مساحة التداخل بين المدارات الإلكترونية المتجورة. وحيث أن الأنواع المختلفة من المدارات لها خصائص فضائية مختلفة، فإنها تتأثر بدرجات مختلفة. وهذا لتوليف الضغط، يجعل الضغط أداة قوية لتخصيص المدارات الإلكترونية واكتشاف انتقالات إلكترونية إلى حالات مثارة جديدة ذات خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة.

ولقد وجدت أمثلة عديدة للانتقالات الإلكترونية التي تظهر استجابة ملحوظة للضغط العالي، وأمكن - على سبيل المثال - استخدام الضغط العالي لتحويل مواد هي في العادة عوازل كهربية إلى موصلات كهربية، ولقد تم عمل ذلك لتسعة عناصر ونحو خمسين مركبا. وأحد التطبيقات هي عمل محولات كهربية بدون عمل توصيلات للتوصيل - والفصل [فتح - قفل]. كما أن أول مركب عضوي فائق الموصلية قد أظهر موصلية كهربية الفارقة تحت ضغوط بين ستة آلاف إلى ثمانية عشر ألف ضغط جوى. ويمكن أيضا إحداث تغيرات لونية مرئية (الانتقالات للحساسة للضوء - الحساسة للحرارة)، مثل ما تم إظهاره لمركبات عديدة معروفة مثل الأنيلات anils، والسيروبيروكس spiroiranes، والبيثرونات bianthrone، وكذلك لحوالي ٢٠ (ثلاثين) من مركبات الإثيلين داي أمين (انتقالات تحول الإلكترون). وتظهر لنا مثل هذه الدراسات - للضغط كيف تمتص المواد المتفسفة الضوء لأحد الألوان ثم تعيد إشعاع الضوء للون آخر، كما تعاوننا في رفع الكفاءة لمختلف المواد الليزرية.

الموائيل Liquids

تحدث العديد من العمليات الأساسية في الطبيعة وفي الصناعة في الحالة السائلة، ويمكن لمعدل حركة الجزيئات في الموائيل أن يحد من السرعة التي يحدث بها تفاعل كيميائي، أو التي يطلق بها عصب، أو التي تولد بها بطارية تيار، أو التي يمكن بها تنقية الكيمولويات وفصلها. ويستطيع المذيب السائل الذي تم اختياره بشكل مناسب أن يجعل تفاعلا كيميائيا بمقدار مليون مرة أو يقلل معدلته بنفس القدر. وتستطيع الجزيئات في الموائيل أن تكون عاملا على الكفاءة لتخزين ونقل الطاقة. والتركيب الخاص للماء السائل ذاته، يحدد مناخ كوكبنا، ويؤثر في مسار وطبيعة كل عمليات الكيمياء الحيوية الأساسية للحياة.

ويمكن فحص تركيب مدى واسع من الموائيل وحركتها - بدءا من الهيدروجين السائل إلى السيليكا المصهورة - بواسطة عدد من الطرق الطبيعية مثل تشتت الأشعة السينية، ولتشتت النيوترون، والرنين النووي المغناطيسي، وليزر رامان، والفرق الضوئي. وتظهر قوة طرق الإشارة بنضات الأيزر من بين الوسائل التجريبية الحديثة. فاستطيع - على مقياس زمني مقداره بيكوثانية (١٠-١٢ من الثانية) - إدراك حرية الحركة لجزيء مذاب مغموك في مصيدة المذيب، ونستطيع الآن مراقبة الأحداث الكيميائية بمجرد حدوثها: فكيف نتحد نتران لليود في سائل لإنتاج جزيء من اليود، وكيف تصبح الإلكترونات المطلقة في الماء السائل حبيسة لو مذابة، وكيف تنتقل الطاقة الموضوعة في جزيء مذاب مثل النيتروجين أو البنزين إلى مناضها المذيب.



الذرات تجمعا تقوس التفرات في مصيدة لمذيب

وهناك مجال آخر مختلف متصل بالمصهار النانيد الصغيرة من ذرات الفلز. ونحن لدينا العديد من الطرق التجريبية الجديدة لإنتاج ودراسة عقوديات الفلز الصغيرة، بالإضافة إلى الأدوات النظرية التي نستطيع بواسطتها تفسير النتائج. ونستطيع أن ننظر كما إلى فهم كيف ينشأ التحول من الحالة السائلة الاتساقية إلى

الحالة الصلبة حين يزيد حجم الحفود نحو كميات ضخمة متكدسة. وبالإضافة إلى ذلك، فإن الكمبيوتر يستلوع أن يتعقب مسار الطاقة والضوئية المصاحبة لكل ترتيب، وأتذكر فيه يمكن حساب بيانات الديناميكا الحرارية لمقارنتها بنتائج التجارب، ويمكن بالتالي التكوين بنتائج لتفاعلات تحت ظروف بعيدة المنال تجريبيا.

ظواهر حرجية

Critical Phenomena

هناك درجة حرارة وضغط مميزان لأي سائل تصبح فوقهما الحالتان السائلة والغازية متساويتين. ويمكن سلوك السائل تحت هذه "الظروف الحرجية" أن يختلف بشكل ملحوظ عن السلوك الطبيعي مما يؤدي إلى بزوغ ظواهر جديدة. ولقد شهدت الأحوال العشر الماضية ثورة في فهمنا لمثل هذه الظواهر الحرجية. ولقد كانت أهم التقدمات النظرية المفردة في فهمنا - في الأحوال الخمسة عشر الأخيرة - هي تطوير الطريقة الحسابية الجديدة المسماة طريقة "مجموعة إعادة التسمية renormalization group"، ولقد أظهرت هذه الطريقة مباشرة إمكانية وصف خواص السوائل كماء، وتوضيح كيفية اعتمادها على الأشكال والقوى الجزيئية.

ولقد شهدت الأحوال الخمسة عشر الأخيرة الاستخدام المفيد للظواهر الحرجية في تطبيقات متنوعة. فمثلا التجفيف عند النقطة الحرجية طريقة عابرة تستخدم الآن في تحضير عيّنات المجهر الإلكتروني. وبالإضافة إلى ذلك، فإن هناك تحولات ملحوظة في قوة المذيب لسائل بالقرب من نقطة الحرجية. ويتم استخدام ذلك - على سبيل المثال - في إزالة الكافيين من القهوة لإنتاج القهوة السريعة [القهوة الذائبة في الماء] الخالية من الكافيين، وكذلك لاستخلاص لب الصلور. وبالإضافة إلى ذلك فإن هناك تطبيقات بحثية قيمة في الكروماتوجرافيا السائلة.

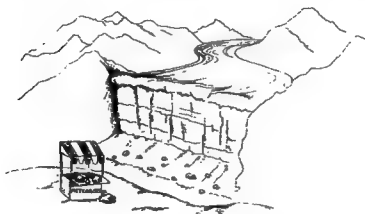
كيمياء المواد الأرضية ومواد الفضاء الخارجي

Chemistry of the Terrestrial and Extraterrestrial Materials

تتضمن ظاهرة جيوكيمياء الأرض مزيجا متراكبا، فهي تشمل عادة عددا من الأطوار البلورية والغازية (غير البلورية)، التي قد تتكون عند ضغوط ودرجات حرارة بالغة الارتفاع. ولقد مكنت التطورات الحديثة في تقنيات الضغوط العالية من إجراء الدراسات التي تحلّي الظروف الموجودة بالقرب من مركز الكرة الأرضية. وقام - في السنوات الأخيرة - العديد من علماء الأرض بدراسة "الغورث الجيوكيميائية" للخصائص، ويعني ذلك المناخ الكيميائي والفيزيائي المتغير لخصر ما خلال هذه العمليات الطبيعية، مثل البلورة، الذوبان الجزئي، تغير تركيب المعدن (التحور metamorphism) والتجوية. وقد تؤدي هذه العمليات إلى تركيز

العنصر (مثل رسوبيات الخلم) أو تبديده. ولقد أمدتنا الدورة الجيوكيميائية للكربون بنقطة مركزية لمجال الجيوكيمياء العضوية الذى بحث من جديد. ولقد أدت البحوث على ثباتية جزيئات الحفريات العضوية وهيكاتها البنوية، وتفاعلاتها التحليلية، إلى مزيد من الفهم لأصل الفحم وتكوينه هو ورسوبيات عضوية أخرى، ولهذه المعرفة فائدة واضحة فهي تمكّن من توجيه استكشافنا لحفريات وغود جديدة إلى معلوماتنا فى إتخاذ قرار نحو كيفية استخدام الحفريات التى نملكها.

وتشير الفيزياء اهتماما كيميائيا ملحوظا لأنها تتضمن أقدم مواد المنظومة الشمسية المتوفرة للبحث، كما أنها تعطي عينات ذات مدى واسع من الأجسام الأصلية - بعضها بدائى، وبعضها متطور بدرجة عالية. وتحمل الفيزياء وثائق أحدثت مينة جرت فى المجموعة الشمسية، أو المجرات الكونية، كما أنها توفر بيانات لا يمكن الحصول عليها بأى طريق آخر عن النشوء، والتطور، وتركيب الأرض والأجرام السماوية الأخرى والأقمار والنجيمات والشمس. ولقد ألقت التسب غير العادية لنظائر العديد من العناصر النظوية والنظيرية، وكذلك البيانات التركيبية - خاصة لعناصر ضئيلة التركيز - ضوءا على مراحل التكوين والتطور والتدمير للجسم الأسمى أو النجم الذى نشأ عنه الفيزياء.



الفيزياء - مجموعة نظرية
فى القطب الجنوبي

ولقد تقدمت - خلال العقد الأخير - دراسة الفيزياء بشكل هائل وتم إبراز أنه حين تهبط هذه المقذوفات القادمة من الفضاء الخارجى على صفحة جليد القطب الجنوبي، فهي تدفن فى الحال فى مناخ خامل، وتتجمد بشكل دائم، وتتوقف بذلك التغيرات الكيميائية. والسؤال - طبعاً - هو كيف يجد الشخص هذه الفيزياء فى المساحات الشاسعة والمحظورة فى تلك المنطقة الوعرة. وتملأ الطبيعة ببساطة ملائمة بدرجة مدعشة، فإن صفحة جليد القطب الجنوبي هى نهر جليدى واسع، وبالقائى فيه ينساب تدرجياً ناحية الشمال، حاملاً معه الفيزياء. وعبر آلاف السنين فإن الجليد الذى وقع بالقرب من القطب الجنوبي يصل فى النهاية إلى طرف النهر الجليدى حيث يبدأ الجليد فى التآخر. ولقد سقطت الفيزياء هنا - عند حواف النهر الجليدى - بأعداد كبيرة، وهى

لم تكن قد تعرضت أساساً إلى أشكال الحياة على سطح الأرض، أو النكر، أو التجوية. ومنذ هذا الاكتشاف، فقد جمعت نيتريك (في العقد الأخير) أكثر مما تم جمعه فيما سبق. ولقد بدأ تروا التحليل الكيميائي والفيزيائي لهذه المجموعة النفيسة من النيتريك.

الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

التعرف على الفصائل الذرية والجزئية وتركيباتها وتكويناتها... الخ، يسمى التحليل الكيميائي النوعي. وقياس الكميات النسبية لكل من الأنواع الذرية والجزئية يسمى التحليل الكيميائي الكمي. ويساهم كل من هذين المجالين في التقدم السريع الجارى في العلوم ويستفيدان منه. فالأكتشافات الأساسية في الفيزياء والكيمياء والبيولوجيا تقدم طرقاً جديدة للتحليل. وفي المقابل، فإن هذه التقنيات الجديدة تكون محورية لتقديم البحوث في الكيمياء، والعلوم الأخرى، والطب، بالإضافة إلى مدى واسع من التطبيقات في مراقبة البيئة، والتحكم الصناعى، والصحة، والجيولوجيا، والزراعة، والدفاع، وتطبيق القانون. وعلاوة على ذلك، فقد قامت الولايات المتحدة الأمريكية للتمو في صناعة الأجهزة التحليلية الذى تضاعف عشر مرات ليطبق مبيعات مقدارها ثلاثة بلايين دولار على مستوى العالم بميزان تجارى إيجابى يبلغ نحو بلايون دولار في هذا المجال.

والفتح الرئيسى في هذا التمو هو إدخال أجهزة الكمبيوتر في الأجهزة التحليلية والوقوف هنا تدور على الطرفين، فأجهزة الكمبيوتر الحديثة قد نشأت من خلال التقدم في تقنيات الحالة الجامدة. وفي المقابل فإن هذه التطورات اعتمدت بشكل حاسم على القدرة على التحليل الكمي لتركيزات الشوائب الضئيلة في السيليكون، وهو العنصر الرئيسى في تقنيات الكمبيوتر الحالية. وتجبب الآن أجهزة المجسات التحليلية الدقيقة التى تستخدم تقنيات تصوير الكمبيوتر على أسئلة حرجة خاصة بصنع الدوائر الدقيقة بدرجة أصغر، ولتى سوف تنتج بالتالى أجهزة كمبيوتر أسرع، يمكن الاعتماد عليها بقدر أكبر، وثمنها أرخص.

الفصل التحليلي Analytical Separations

لا يمكن تحليل بعض المخاليط المتركيبة إلا بعد فصل المخلوط إلى مكوناته، ويعدّ تصحيح العديد من سبل التعرف والقياسات الكمية فعالة، بينما تكون محيرة أو مستحيلة إذا تم تطبيقها على خلطات غير مفصولة. وبالتالي فإن ابتكار طرق فصل جديدة لاستخدامها في مجال التحليل هو مجال بحثى نشط.

ولا توجد طريقة بمفردها فعالة - يمكن تطبيقها عموماً - أكثر فاعلية من الطريقة الكروماتوجرافية. ويعتمد المبدأ الأساسى لهذه الطريقة على أن كل من الأصناف الجزئية - سواء لكفت غزيرة أو في محلول - لها قوة ربط مميزة خاصة بها مع سطح يقللها، كما أن لها سهولة انفصال مميزة عنه. ويمكن أن تبنى الاختلافات في

قوى الربط هذه أساس عملية الفصل. فيمكن أن تعتمد هذه الاختلافات على حرارة الامتزاج، أو التبخير، أو التداخل مع المذيب، أو الشكل الجزيئي (شاملا الهندسة الجسدية)، أو مقدار الشحنة، أو توزيع الشحنة، بل وحتى الكمياء الوظيفية. ولقد جعلت التطورات المبدعة من الممكن استخدام المدى الكامل من الخواص الجزيئية في الفصل الكيميائي الذي قد يتطلب كميات ضئيلة فقط من المادة.

وسوف تتم مناقشة الطرق الكروماتوجرافية المختلفة للتحويل بالأجهزة في الفصل الخامس جـ وفي هذا الصدد فإن بعض الأمثلة التوضيحية سوف تظهر الإمكانات الواعدة لهذه الطريقة. ففي الكروماتوجرافيا السائلة، يمر محلول من المخروط المراد فصله من خلال عمود محمل بمادة جسيمية مناسبة. فلذا مر - على سبيل المثال - محلول مائي به صبغات (مثل تلك الموجودة في عصير الجزر) ببطن من خلال أنبوبة تحتوي على كتل جسيمية صغيرة من راتنج مناسب، فإن الصبغات المختلفة تمر من خلال الأنبوبة بمعدلات مختلفة، والصبغة التي تلتصق بدرجة أضيق على الراتنج سوف يتم سريتها بسرعة أكبر، أما الصبغات التي تلتصق بقوة أكبر سوف تخرج من الأنبوبة في مرحلة متأخرة. ويعطى ذلك مثالا حيا حيث نستطيع أن نرى فطيا الألوان المختلفة في صبغة عصير الجزر بمجرد فصلها. وتصلح هذه الطريقة - طبعاً - لفصل كل أنواع المركبات، سواء كانت ملونة أم غير ملونة. وتحت الظروف الميَّاه جيدا، فإن الكروماتوجرافية السائلة تستطيع أن تفصل كمية ضئيلة إلى حد ١٠-١٢ جراما من مادة في خليط وتكشف عن وجودها. وتستطيع هذه الطريقة أن تفصل فطيا آلاف المركبات للعينات الغازية مثل تلك الموجودة في النكهات، وكميوليات الاتصال في الحشرات (الفرومونات pheromones)، وعينات البترول، بل ويمكن بهذه الطريقة فصل المركبات التي تختلف فقط في تركيب النظائر (مثل الديوتيريوم بدلا من الهيدروجين!).



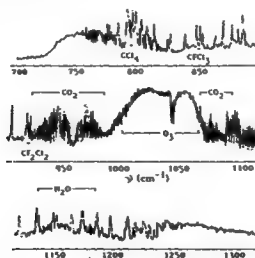
ويستطيع التحليل الكروماتوجرافي ثنائي الأبعاد أن يعطي تحديدا نوعيا إضافيا، ومزيدا من الفصل، وزيادة في الحساسية، وذلك حين يرتبط بطرق الانتقال الكهربائي (electrophoresis) التي تتطلب حركة المادة في

وجود مجال كهربى عال. وعلى سبيل المثال يستطيع الانتقل الكهربى شقى الأبعاد أن يفصل ٢٠٠٠ (الى بروتين فى الحال بواسطة فصل نقطة من عينة الخليط خطأ تحت مجموعة من الظروف، ويتم بعد ذلك استخدام مجموعة أخرى من الظروف لفصل الخط الأصلى من النقط بزيوا متعقدة، ويمكن قياس مواضع النقط ومقاديرها بطريقة كمية يسمح الكمبيوتر الذى يعتمد على برامج الكمبيوتر الخاصة بإدارة القضاء والملاحة الجوية القومية [الأمريكية] المطورة لصور مركبات الفضاء.

تحليل الطيف الضوئى [المطيافية الضوئية]

Optical Spectroscopy

يمكن توضيح الفرص العظيمة فى هذا المجال، التى تقدم طرقا تحليلية متنوعة قيمة بواسطة إنجلزتين ملحوظتين فى العقد الأخير: إدخال الكمبيوتر كجزء أساسى فى أغلب الأجهزة المتخصصة، والكشف عن الذرات والجزيئات المفردة. وتشمل الأجهزة التجارية "الذكية" الآن وحدات ميكروكمبيوتر دقيقة تمت برمجتها مسبقا لتقوم بمدى واسع من الخطوات العملية المختلفة، بالإضافة إلى التحليل المتقدم للبيانات. وسوف تستوعب أجهزة الكمبيوتر الأكثر قوة - فى المستقبل - كدرا هائلا من البيانات الناجمة عن التحليل الطيفى (خاصة تلك الناجمة عن تحويل فوريير والطرق ثنائية الأبعاد) بكفاءة أعلى كثيرا عن ذى قبل. وسوف يحقق ذلك مزيدا من التحسن فى الإظهار التيلينى، وحدود الاستكشاف، والتفسير، والبحث فى ملفات الأطياف، والعرض الفوري للنتائج بشكلال وصور ملونة ثلاثية الأبعاد مما يسمح بتقاطل إنسانى مباشر مع التجربة.



طيف الأشعة تحت الحمراء يظهر فلواتك الجوية حتى فى الليل

وتحدث مصاعر ضوء الليزر الشديدة ثورة في تحليل الطيف الضوئي [المرئي]، وأحد الفوائد المباشرة هو ازدياد الحساسية. وفي حالات خاصة قد حقق الرنين المعزز لتأين فوتونين باستخدام أجهزة الليزر الموقلة التوصل إلى نهاية المدى للحساسية: الإحساس بخبرة (مسيروم) واحدة أو جزئية (تفلالين) واحد. ولقد أدت التجارب في مجال الاستشعاع الفلوري الممتد بالليزر "laser-induced fluorescence" إلى الإقتراب من نفس هذه الحدود غير المعقولة. إن الاستشعاع عن بعد باستخدام الليزر - مثل ذلك المستخدم لملوّثات الغلاف الجوي - يكون فعالاً عند مسافات تزيد عن الميّل، وتمثل الإشارة الإشعاعية الفلورية وليزر الرامان النبضي طرقاً واحدة بشكل خاص. وفي الطرق الأخيرة هذه، يتم إشعاع نبضة الليزر في اتجاه العينة - التي قد تكون علامة تجمع دخلي - ثم يقاس الزمن اللازم ليقوم الاستشعاع الفلوري أو نبضة الرامان بالعودة (بسرعة الضوء) لتحديد مدى بعد العينة. وبالتالي فإن النبضة لاحقاً فقط عما يوجد من المواد (الملوّثات) في العينة، بل تسمح لنا أيضاً بتتبعها حين تتحرك بعيداً عن المصدر.

وتتميز قدرة الليزر على بعث طول موجي دقيق احتمال إمكانية تحديد مكون واحد في خليط (دون الحاجة للفصل)، ولكن قد يتم في بعض الأحيان إفساد هذه الانتقائية لأن الامتصاصات الذرية والجزيئية قد تكون أكثر اتساعاً في الطول الموجي عن اتساع خط الليزر نفسه. إلا أنه يمكن التخلص من التداخل الناتج بتضييق مدى الطول الموجي الذي يحدث عند درجات حرارة في غاية البرودة. ويمكن بلوغ هذا التبريد للجزيئات الغازية بتمريرها من خلال فتحة ضيقة لتوصيلها إلى سرعات تفوق سرعة الصوت. وفي توجه بديل، فإنه يمكن غمر الجزيئات في جليد شديد البرودة، مثل الأرجون الصلب، عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة الهيليوم السائل (وهي عملية تسمى فصل الشبكية matrix isolation). وتقل هاتان الطريقتان المتكاملتان للتدخل بواسطة المتصلصات الدورانية والاهتزازية وتحسن من حساسية الاستكشاف والقدرة على التشخيص.

قياس طيف الكتلة Mass Spectrometry

تتطلب هذه الطريقة فصل الأنواع الغازية المشحونة طبقاً لكتلتها (انظر الفصل الخامس - ب)، وهي تقدم مزايًا تحليلية غير عادية من حيث الحساسية، والدقة، والسرعة (10^{-1} ثانية للاستجابة). وتمتد كل هذه المميزات لزواج مثالي مع الكمبيوتر. وفي مجس "فاكتج" - الشهير - على كوكب المريخ، فإن قياس طيف الكتلة كان هو الأساس لكل من تحليل طبقات الجو العليا والبحث عن مادة عضوية في تربة كوكب قبة ثلاثين مليون ميلًا عن الوطن. وقد تصبح - مثل هذه الحساسية في "شم" القربة لكشف الهيدروكربونات - طريقة سريعة للتنقيب عن البترول. ويستطيع مطياف كتلة خاص - مزود بمعجل مترادف - أن يكشف عن ثلاث ذرات من الكربون 14 في 1110 ذرة من الكربون 12، بما يعادل عمراً كرونيًا مشعاً يبلغ سبعين ألف سنة.

وتشمل التطبيقات المتسعة تحليل مطيف الكتلة تحليل العناصر، والنظائر، والجزيئات لصناعات أشباه الموصلات، وكذلك الصناعات الصيدلانية، والنووية، والكيميائية، والبتروولية، والصناعات الدوائية.

وفي قياسات مطيف الكتلة الترادفي، يقوم أحد أجهزة مطيف الكتلة (MS-I) بإدخال أيونات ذات كتلة مختارة إلى نطاق تصادمي حيث تؤدي الارتطامات إلى تفكيكها إلى مجموعة جديدة من الفئات الأيونية للتحليل في مطيف كتلة ثنائي (MS-II)، وتقدم هذه الطريقة التي يطلق عليها الاسم المختصر MS/MS جهة واحدة لتحليل مخاليط الجزيئات الكبيرة. ويستخدم التأيين "اللين"، الذي يتجنب التفكيك الشديد، أولاً لإنتاج خليط من الأيونات الجزيئية. ويتم اختيار كتلة واحدة في كل مرة - من بين هذا الخليط - بواسطة مطيف الكتلة الأول MS-I، ويتم تفكيكها بضرر أو أكثر لتنتج طيف مطيف الكتلة الثاني MS-II الذي يميز تركيب هذا المركب المفرد. وتعتبر السرعة العالية والدقة الجزيئية ملامح هامة لتحليل مطيف الكتلة الترادفي MS/MS، فهو أداة قوية لتحليل مجموعات من المركبات لها ملامح تركيبية مشتركة. كما أنه أداة فعالة خاصة في إزالة أي إشارة خلفية مصاحبة سببتها المجموعات الملوثة التي توجد عادة في العينات البيولوجية، حتى أنه يمكن الآن تحديد تتابع الببتيدات التي تبلغ أحماضها الأمينية عشرين حمضاً أمينياً، في عينات تبلغ ضلالتة أحجامها في بعض الأحيان ميكروجرامات قليلة.

طرق مشتركة "موصولة"

Combined "Hyphenated" Techniques

هناك تقدير متنامي للمزايا الإضافية لاستخدام هذه الأجهزة المعقدة بالكمبيوتر حين تقترن بغيرها من الأجهزة، مثل مطيف الكتلة الموصول بجهاز الكروماتوجراف الغازي أو السائل (GC/MS) أو (LC/MS)، أو مطيف الكتلة المقترن بجهاز مطيف كتلة آخر MS/MS، أو مطيف الكتلة الموصول بجهاز كروماتوجراف والمقترن بجهاز مطيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير (GC/IR/MS) ويعطى مطيف الكتلة على المنشآت تحليلاً لجزء واحد في الترليون (١/١٢٠) للأشكال العديدة من الداي لكسين (TCDD) لروية ما إذا كان لشكل السم موجوداً في اللبن الأمي والأنسجة الدهنية لمحاربين يقتلهم الغطاء. ويعتبر جهاز الكروماتوجراف الغازي المقترن بمطيف الكتلة GC/MS ضروري لاكتشاف المركب 2,3,7,8-TCDD بوجه خاص، وهو أكثر نظائر الداي لكسين سمية. ويستخدم جهاز الكروماتوجراف الغازي المقترن بمطيف الكتلة GC/MS بشكل نمطي لاكتشاف الكربونات الهالوجينية، مثل بولي كلورو ثنائي الفينيلات (PCBs)، وكلوريد الثغول، والنيكروز أمين، في ماء الشرب بتركيزات أدنى كثيراً من حد التسمم، وكذلك لاكتشاف معظم قائمة "مينة حمالة البيئة [الأمريكية] للملوثات الرئيسية الأخرى. ويستطيع جهاز مقبلي الكتلة الترادفي MS/MS

يتكّن الضغط الجوي أن يرصد العديد من هذه الملوثات بشكل مستمر على مستوى أجزاء من البايون، حتى من عربة متحركة أو طائرة هليكوبتر. والدقة العالية لهذه الطرق، بالإضافة إلى حساسيتها، تجعلها واعدة بشكل خاص للإحساس بفترات الأعصاب "المطر الأصفر" والسميت الطبيعية في المواد الغذائية (١٠-١١) جرما من الفوميتوكسين (Vomitoxin في القمح)، وفي النباتات (استراجالوس أو نبتة الجنون). ولقد أدت نتائج التمثيل الغذائي - التي تم الحصول عليها بواسطة جهاز الكروماتوجراف الغازي المقترن بمطياف الكتلة GC/MS - إلى التعرف على أكثر من خمسين عيّا خلقيا في عمليات التمثيل الغذائي في الأطفال الرضع حديثي الولادة، حيث يكون التعرف المبكر [على العيوب] مهما في منع التخلف العقلي الحاد أو الوفاة. وأحد الجبهات الذهنية المثيرة هي احتمالية أن يستطيع الفحص الدوري لسوائل الجسم اكتشاف حالات مرضية قبل ظهور الأعراض الخارجية لهذه الأمراض بفترة طويلة.

الكيمياء التحليلية الكهربية

Electroanalytical Chemistry

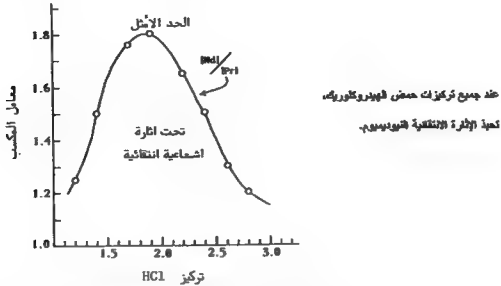
للكيمياء الكهربية تاريخ طويل في التطبيقات التحليلية، تبدأ بأجهزة قياس تركيز أيون الهيدروجين pH [قياس الحمضية]. وتسمح اليوم طرق النبض الفولتامتريّة باكتشاف كميات يبلغ مقدارها بيكو مول (١٠-١٢ مول). ولقد جعلت دوائر الحالة الجامدة، ومعجلات العمليات الدقيقة في الكمبيوتر، والتصغير، والحساسية المحسنة، من الممكن إجراء التحليل المستمر في خلية مفردة حية (بمساحة قطب تبلغ عدة ميكروناات مربعة). كما أن طرق التحليل الكهربية مفيدة أيضا في الظروف الصعبة مثل الأنهار الملوثة، ودفق تيارات العمليات الكيميائية الصناعية، والأملاح المنصهرة، وسوائل قلب المغاقل النووى.

علوم الفصل Separations Sciences

كيمياء الفصل Separations Chemistry

كيمياء الفصل هي تطبيق المبادئ والخواص والطرق الكيميائية لفصل عناصر ومركبات محددة من خلطات (شاملة خامات المعادن). وتستفيد كيمياء الفصل من الاختلافات في خواص - مثل اللابينية، والتطاير، والإمتزازية، والقابلية للاستخلاص، والكيمياء الجسمية، والخواص الأيونية للعناصر والجزيئات. فعلى سبيل المثال، لابد من فصل العناصر الأرضية النادرة النيوديميوم (Nd) والبراسوديوم (Pr) - الهامة في صناعة الليزر - من معدن يسمى مونازايت. والجزء الصعب في هذا الاستخلاص هو الفصل من السيريوم المشابه

لهذه العنصر الأرضية كيميائياً. وتظهر دراسات الكيمياء الضوئية أنه يمكن تحسين هذا الفصل بشدة بالإثارة الانتقائية للاستفادة من الكيمياء المختلفة للعنصر تحت الإثارة الضوئية.



ويعتمد توفر مواد حساسة واستراتيجية لصناعة الولايات المتحدة الأمريكية وعملاتها العسكرية - في أحيان كثيرة - على تطور طرق عملية وقصصالية للفصل الكيميائي، ويظهر جدول ٤ - ج - ١ مدى اعتماد الولايات المتحدة الأمريكية على الواردات لبعض الفلزات والمعادن الحساسة. فعلى سبيل المثال، فإن نحو تسعين في المائة من الاستخدام الأمريكي للبلاتين - المطلوب بشدة كمعامل حفاز - يأتي عن طريق الاستيراد. ولم يبدأ بعد التنقيب عن المصدر الرئيسي للبلاتين في الولايات المتحدة الأمريكية - في المياه الساكنة - بموننتا. وهناك مثال ثان هام يتعلق بمدى إمكانية حصولنا على اليورانيوم، فهناك حوالي ١٣ في المائة من طاقة الدولة الكهربائية مشتقة من الطاقة النووية، وهناك نسبة تفوق ذلك كثيراً مستخدمة في الشمال الشرقي [لأمريكا] الذي أصبح صناعياً. وعملات الفصل الكيميائي ذات حيوية هامة في دورة الوقود النووي، وهي تبدأ في طاحونة اليورانيوم حيث يتم معالجة خامات اليورانيوم منخفضة الجودة (التي تحتوي عادة على ١٠ إلى ٣٠ في المائة فقط من ثنائي أكسيد ثلاثي اليورانيوم U_3O_8) في عمليات كيميائية انتقائية تنتج شكلاً مركزاً يحتوي على يورانيوم به أكثر من ثمانين في المائة من ثنائي أكسيد ثلاثي اليورانيوم U_3O_8 . ويتم بعد ذلك إجراء تكرير إضافي - يعتمد على الانتقال من منيب إلى آخر (الاستخلاص بالمذيبات)، أو على تكوين فلوريد متطير، سلس فلوريد اليورانيوم UF_6 - وينتج ذلك يورانيوم نقياً بدرجة كافية للاستخدام في تصنيع الوقود النووي. وحينئذ - وبعد بزلته من المفاعل - فإن الوقود المرتفع النشاط الإشعاعي يتعرض لعملية كيميائية انتقائية لفصل اليورانيوم والبلوتونيوم من نواتج الانشطار لإعادة استخدامها كوقود نووي أو

لاستخدامها في تصنيع السلاح. وهذه الصلية هي خطوة مشهودة للكيمياء، والهندسة الكيميائية، لأن الهدف منها هو فصل عنصرين متشابهين - اليورانيوم والبلوتونيوم - من بعضهما بعضا، وكذلك من توقع الانشطار النووي عالية الإشعاع التي تتضمن نصف مكونات الجدول الدوري للعناصر نظريا. ويجب أن يتم إجراء كل ذلك في مصنع يدار عن بعد حيث يتم - بواسطة الإنسان الآلى - التعامل مع لطنان من مواد شديدة الإشعاع لدرجة لا تمكن الإنسان من الاقتراب منها.

جدول ٤ - ج - ١ : اعتماد استيراد الولايات المتحدة الأمريكية لعناصر مختلرة (الاوريفت كنسبة من الاستهلاك الظاهري).

	١٩٨٠	١٩٥٠
منجنيز	٩٧	٧٧
ألومنيوم (بوكسيت)	٩٤	٧١
كوبالت	٩٣	٩٢
كروم	٩١	١٠٠
بلاطين	٨٧	٩١
نيكل	٧٣	٩٩
(خلارصين) زنك	٥٨	٣٧
تانتجستون	٥٤	٨٠
حديد خام	٢٢	٥
نحاس	١٤	٣٥
رمصاص	قل من ١٠	٥٩

هذه مجرد أمثلة قليلة للطرق العديدة التي نعتمد عليها في كيمياء الفصل، وسوف تعتمد الوفرة المستقبلية للعديد من العناصر الهامة المذكورة في جدول ٤ - ج - ١ - إن عجلنا أو أجالا - على تطوير عمليات تنقيب كيميائية للمناجم، أو عمليات الفصل التي تسمح لنا باستخدام خامات محلية ذات درجة جودة منخفضة، ومحاليل

الأملاح الموجودة في الأنهار الحرارية الأرضية. وسوف تتطلب هذه التطورات تقدم البحوث في جبهة عريضة، وتركز أساسا على تأثير المذيبات، وكل خواص الحالة السائلة التي تؤثر في قوة المذيب.

الكيمياء النووية Nuclear Chemistry

لعب الكيميائيون منذ أيام كوري، دورا أساسيا في الاستكشاف الأصلي للنشاط الإشعاعي، والذواص النووية، وكذلك في التطبيقات النووية في مجالات أخرى. وبالقلى فقد ذهبت جائزة نوبل لعام ١٩٤٤ لاكتشاف الانشطار النووي إلى كيميقي هو "أوتو هان". وبعد ذلك ذهبت جائزة نوبل لعام ١٩٥١ مناصفة بين الكيميائي "جولين سيورج" والفيزيقي "كلورد مكملان" الذي تعاون معه لاكتشاف أول عناصر ما بعد اليورانيوم في الجدول الدوري للعناصر - نيتونيوم وبلوتونيوم. ولقد اعتمدت أغلب التطورات في فهمنا لنواة الذرة، بشدة على مهارات الفيزييين والكيمييين ووسائلهم المكملة لبعضها بعضا. وبالإضافة إلى ذلك، فقد تبا أناس تعلموا كيميائيين نوويين في الأغلب - وسيظلون يتناولون زيادة تطبيقات الطرق النووية والظواهر النووية في هذه المجالات المتباينة مثل فيزيولوجيا، والفلك، والجيولوجيا، والمعمار، والطب - إلى جانب المجالات السديدة للكيمياء. وبالقلى فإن تأثير الكيمياء النووية متداخل مع التخصصات الأخرى بشكل واسع.

دراسات الأنوية وخواصها

Studies of Nuclei and Their Properties

لقد تم تحقيق تطورات خاصة مثيرة في تحديد معارفنا للأصناف النووية والكيميائية الموجودة في النهاية القصوى للجدول الدوري للعناصر. ففي الأعوام الخمسة عشر الأخيرة تم تحضير العناصر من ١٠٤ - ١٠٩ والتعرف عليها؛ وذلك باستخدام الطرق الكيميائية البارعة التي تم توجيهها للتعامل مع فترات نصف حياة قصيرة جدا لهذه الأصناف (تصل إلى ميلي ثانية). وبالإضافة إلى اكتشافات هذه العناصر الجديدة، فقد تم العثور على نظائر عديدة جديدة لعناصر أخرى تلى اليورانيوم، ولقد لعبت دراسة خواصها النووية دورا حيويا في تطوير فهمنا لاحتلال جسيمات ألفا، والانشطار النووي، والعوامل التي تحكم في ثبات النوى. ولقد كانت بحوث الانشطار النووي على وجه الخصوص مثمرة بشكل كبير. وعلى سبيل المثال فإن "الجدول النووي الدوري للعناصر" يعرف على تركيب بروتون - نيوترون ثابتة خصوصا (الأغلفة المغلقة closed shells)، أحدهما هو نظير القصدير ^{132}Sn (٥٠ بروتونا و ٨٢ نيوترونا). ويسبب تغيير هذه القوة - ولو حتى بمكون نووي واحد - تغيرا مثيرا في سلوك الانشطار النووي، في كل من توزيع نواتج الانشطار التي تم الحصول عليها، وطاقتها الحركية. وبالإضافة إلى ذلك فقد أدت دراسة النظائر المنشطرة أتيا من بين ثقل

العنصر، إلى التحقق الهام من أن طاقة الوضع لأسطح هذه الأنوية لها مجالان ثابتان على وجه الخصوص. وقد فتح ذلك - بالتالى - الطريق إلى سبيل جديد لإجراء الحسابات الخاصة بهذه الأسطح - وهو ما يطلق عليه طريقة تصويب الخلف.

ومن الواضح أن هناك مزيدا من الاستكشافات لحدود الثابت النووى، عند كل من النهاية القصوى للأنوية المعروفة حاليا، وعند الجوانب الخفيفة بالنيوترونات، والثقيرة بالنيوترونات، لمجال الثباتية المحدد بالأنوية المستقرة الموجودة فى الطبيعة. وتبشر قيم التفاعل النووية المكتشفة حديثا - التى تعتمد على تمجيد نواة ثقيلة كجزءه تصامى - بإمدادنا بمزيد من نظائر العناصر التى يفوق عددها الذرى المائة والخمسة بالنيوترونات، ولها فترة حياة أطول (بمئات إلى ساعات). ولابد أن يفتح ذلك الطريق لدراسات تفصيلية لكيمياء هذه العناصر المثيرة للاهتمام فى نهاية مجموعة الأكتينيدات وما يليها. ولم يسفر التنقيب عما يسمى بالعناصر "ثقيلة لنقل"، أى الأصناف النووية الواقعة فى "جزيرة الثبات" المتبأ بها، أو بالقرب منها - حول العدد الذرى ١١٤ وعدد النيوترونات ١٨٢ - عن أى نجاح بعد، إلا أن هذا الهدف المثير مازال تتم ملاحظته.

استكشاف الفضاء

Space Exploration

لقد تم توضيح المدى الواسع لتطبيقات الطرق النووية فى استكشاف القمر، وكوكبنا المصاحبة، خلال العقدين الماضيين. فقد أمدتنا، على سبيل المثال، رحلة المركبة الفضائية "سرفايور surveyor" غير المأهولة بإتسان إلى القمر، بأول تحليل كيميائى للقمر. فقد وظفت إحدى الطرق التحليلية التى طورت حديثا مستخدمة نظير ثرائس اليورانيوم [مابعد اليورانيوم] المخلق 242Cm. ولقد تعرف التحليل على كميات تبلغ مايزيد عن تسعين فى المائة من مجموع الذرات فى ثلاثة مواقع على سطح القمر تم تحديدها. ولقد أمدتنا هذه التحاليل - التى تكلت فيما بعد بالعلم على العينات المرتجعة من القمر - بإجابات على أسئلة جوهرية حول تركيب القمر وتاريخه الجيوكيميائى. كما لعبت الطرق النووية أيضا دورا رئيسيا فى التحليل الكيميائى الذى تم إجراؤه بواسطة رحلات مركبات الفضاء السوفيتية غير المأهولة بإتسان إلى القمر، وكذلك فى التجارب التى سمعت للبحث عن حياة على سطح المريخ بواسطة رحلات مركبة الفضاء "فايكنج Viking". وبالمثل فقد اعتبر التعرف على توزيعات النظائر فى تحليلات عينات القمر والنيازك المرتجعة نتاج هامة مكتسبة من استيضاح تاريخ القمر والكوكب.

التركيب النظائري Isotopic Composition

منذ اكتشاف التركيب النظائري للعناصر الكيميائية، افترض أن هذا التركيب ثابت أساسا في جميع العينات، وهو افتراض يتم الأسس لتحديد الأوزان الذرية. ولقد تضمنت الاستقابات الوحيدة عناصر ذات نظائر مشعة طويلة العمر. وعلى الرغم من ذلك قام الإنسان منذ عام ١٩٤٥ بالتأثير في الأوزان الذرية للحديد من العناصر مثل الليثيوم لـ، واليورون B، واليورانيوم U، تحت بعض الظروف. والأهم من ذلك، فقد اكتشف أن النظام الشمسي لا يتكون من خليط متجانس من النظائر للعناصر الكيميائية، فقد لوحظ - حتى بالنسبة لعنصر وغير مثل الأكسجين - وجود تغيرات في وفرة النظائر في أجزاء مختلفة للنظام الشمسي. ولقد تم الآن تأكيد هذه التغيرات النظرية للعديد من العناصر الكيميائية، وأعطت إحصاءات للمعايير التي كونت هذه العناصر الكيميائية، وكذلك للظروف التي وجدت عند ولادة للنظام الشمسي.

ولقد تم اكتشاف تباين نظائري شديد ومثير في اليورانيوم في عينات خام من منجم لوكلو في الجابون (غرب إفريقيا) في عام ١٩٧٢. لقد أدى الوجود المنخفض بشكل غير عادي لليورانيوم ٢٣٥ في هذه الخامات إلى الخلاصة المدهشة بأن الطبيعة قد قامت بطريق الخطأ - منذ ١٨ مليون عام قبل أول مفاعل نووي صنعه الإنسان بتركيب مفاعل للانصهار اليورانيوم في إفريقيا! ولقد أمكن تحقيق هذا المفاعل بواسطة التركيزات المرتفعة لليورانيوم 235U (ثلاثة بالمائة في ذلك الوقت بدلا من نسبة ٧٪ في العينة الموجودة اليوم). ولقد أثبتت تحليلات قياس طيف الكتلة لعنصر مختلفة عديدة في خامات لوكلو تصنيف التركيب المتناظرة بما لا يدع مجالاً للخطأ كناتج انشطار نووي. كما جعلت من الممكن أيضا استنباط خواص هذا المفاعل مثل السريان الكلي للنيوترونات (1.0×10^{11} نيوترون سم⁻²)، ومستوى الطاقة (~ ٢٠ كيلو واط)، ومدى بقاء التفاعل المتسلسل قلما معتمدا على ذلك (~ ٦١٠ سنة). وهناك نتيجة عملية هامة من دراسات لوكلو وهي أن أغلب نواتج الانشطار النووي وكذلك عناصر ترائس اليورانيوم [بعد اليورانيوم] الناتجة في المفاعل لم تهجر بعيدا جدا خلال ١٨ مليون سنة. ولقد كان لذلك صلة واضحة بإمكانية احتواء نواتج التفكك لتلوثية لمدى طويل في التكوينات الجيولوجية.

الكيمياء النووية في الطب

Nuclear Chemistry in Medicine

يتم تنفيذ حوالي عشرين مليون عملية طبية نووية سنويا في الولايات المتحدة الأمريكية (علاج الغدة الدرقية باليود المشع هو أحد الأمثلة). ويعتمد التطور في الطب النووي بدرجة حاسمة على البحوث في الكيمياء الإشعاعية والنووية. وعلى سبيل المثال، فإن التقدم الهائل في معرفتنا بكيمياء عنصر التكنيتيوم

[التكنيشيوم] في العقد الماضي سوف يؤدي بوضوح إلى تطبيقات أكثر فعالية للتكنيتيوم ^{99}Tc للنشاط إشعاعيا. وهذه هي أكثر الأنوية المشعة استخداما، لأن الخواص الكيميائية لمركبات التكنيتيوم تعطىها نشاطا علاجيا. فعلى سبيل المثال، يميل التكنيتيوم إلى التركيز في العظام وخصوصا تلك المصابة بالسرطان، مما يمنحنا بقوة تشخيصية هامة.

وهناك مثال آخر هام، هو تطوير طرق سريعة خصوصا لإنماج نظائر قصيرة العمر - التي تشع بوزيترونات - في تركيب جزيئية. ويوجد مثالان لذلك : نظير الكربون ^{11}C ذو فترة نصف العمر ٢٠ دقيقة، ونظير الفلور ^{18}F ذو فترة نصف العمر ١١٠ دقيقة ، ولقد تم إنتاج كليهما من خلال التصادم في دحل السيكلوترون. ويتم وضع هذه الأنوية بعدئذ في مركبات مثل ^{18}F -2-deoxy-2-fluoro-D-glucose (١٨٢٢ - ٢ - دي أوكسي - ٢ - فلورو - ٢ - جلوكوز)، و ^{11}C -١ حمض البالميتيك ^{11}C palmitic acid - ١ في زمن قصير بدرجة تكفي للسماح باستخدامها في التصوير الورمي لأتبعات البوزيترون (PET)، وهي شبيهة للتصوير الورمي للأشعة السينية (CAT scan) وتجد طريقة البوزيترون تطبيقات تكنولوجية جديدة في دراسات الجهاز العصبي والقلب المعروفة باسم علم العصبية، وعلم دراسة القلب ووظائفه وأمراضه.

وتوجد للنظائر الثقيلة - بالمشاركة مع طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR - تطبيقات هامة في الطب أيضا. وباستخدام العناصر الاستشفائية من ^{17}O , ^{15}N , ^2H , ^{13}C ، سوف يسمح تطويل طيف الرنين النووي المغناطيسي للإنسان بنظرة ثاقبة جديدة على الطبيعة الجزيئية للأمراض، ويقدم طريقة غير مشعة لاكتشافها المبكر، كما يجعل من الممكن إجراء دراسات لسلوك الأيض في الكائنات الحية. ولقد أدى ذلك إلى واحد من أكثر التطورات إثارة في السنوات الأخيرة القليلة؛ وهو تصوير الأجسام الكبيرة. ويقوم الكمبيوتر في هذه الطريقة بتخزين إشارات الرنين النووي المغناطيسي التي تنتج حين يتم تحريك جسم كبير - مثل الإنسان - ببطء خلال المجال المغناطيسي لموضع عينة الرنين النووي المغناطيسي. ويقوم الكمبيوتر عندئذ بإعادة بناء صورة ثلاثية الأبعاد للجسم مبينا موضع وتركيزات الذرات المحلية التي يتم قياس رنينها النووي المغناطيسي. وبالتالي فإنه يمكن مسح وجود العناصر الفرنسية وشكلها الكيميائي في أعضاء أدمية كاملة في مرضى أحياء. ولقد كان من المستحيل مجرد فهم بهذه الطرق القوية - غير المعهدة - منذ ١٥ عاما مضت، فلقد نهضت لتستجيب لمتطلبات تتمثل في القدرة - من خلال الرنين النووي المغناطيسي - على دراسة جزيئات بيولوجية تكبر بالاضطرار، ونظم بيولوجية فاعلة.

Chemical & Engineering News

- "Vibrational Optical Activity Expands Bounds of Spectroscopy" by S.C. Stinson (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 21-33, Nov. 11, 1985.
- "Progress Reported in Coupling LC and MS" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 38-40, May 20, 1985.
- "New Chromatography Columns Cut Need for Sample Preparation" by W. Worthy (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 47-48, Apr. 29, 1985.
- "New Methods for Trace Analysis of Manganese" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 56-57, Jan. 14, 1985.
- "Microsensors Developed for Chemical Analysis" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 61-62, Jan. 14, 1985.
- "New Laser System Far Surpasses Mass Spec for Surface Analyses" by W. Worthy (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 20-22, Oct. 8, 1984.
- "New Detectors for Microcolumn HPLC" (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 39-42, Sept. 17, 1984.
- "New Methods Shed Light on Surface Chemistry" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 30-32, Sept. 12, 1983.
- "Archaeological Chemistry" by P.S. Zurer, vol. 61, pp. 26-44, Feb. 21, 1983.

الفصل الخامس

الأجهزة في الكيمياء

Instrumentation in Chemistry

ترجع جذور كل المعارف العلمية إلى قدرتنا على ملاحظة العالم من حولنا وقياسه. وبالتالي فإن العلم يستفيد بشدة حين تجبره إلى الساحة أجهزة قياس أكثر حساسية. وهذا هو الحال في الكيمياء اليوم. وسوف نتعرف المتناقشات التالية على عدد من الطرق التجهيزية الفعالة، التي أصبحت من أدوات الباحثين الكيميائيين اليومية. وسوف نركز على قدرة الأجهزة اليوم، ومدى تغيرها خلال العقد أو العشرين الماضيين.

ضوء الليزر الوميضي

A laser Flashlight

ضوء الليزر الوميضي! يذكرك بشيء قادم من 'بِك روجرز' أو 'مستر ترك'! ومذا يمكن أن يكون ذلك؟ حسنا، لكي نجذب ذلك إلى أرض الواقع دعنا نفكر أولا في ماهية الليزر، ثم نحوله عندئذ إلى ضوء ووميضي.

والليزرات هي مصادر ضوء خالصة جدا، فهي تخرج أشعة حادة مثل من قلم الرصاص، لها لون صاف، وبألغة الشدة لدرجة أنه يمكن استخدامها لقطع أشكال من الحديد، كما يمكن تركيزها بدرجة حادة حتى أنها تصبح أعمى من مبيض الجراح في ترقيع القرنية في عينك. وهي تستطيع، في النهاية، أن تغطي نبضات ضوئية لها زمن قصير يبلغ جزء من مليون مليون جزء من الثانية! وهو ما يسمى بالبليكو ثانية. ويستطيع الكيميائيون الآن - باستخدام غطاء عمدة يتحرك بهذه السرعة - تصوير أسرع التغيرات الكيميائية المعروفة.

ولكن كيف تعمل الليزرات؟ يبدأ الأمر كله بمجموعة كاملة من الذرات أو الجزيئات مستعدة جميعا لتبعث ضوءا له نفس اللون تماما. وعادة نمتص الذرات والجزيئات الضوء، ولا تشعه، ولذلك فإنه يتعين علينا بطريقة ما أن ننسخ فيها طاقة لحثها على إشعاع الضوء بدلا من امتصاصه، وهذا ما يسمى 'الانقلاب التمددي'. وبمجرد أن نصل إلى الانقلاب التمددي فهناك بعض الاحتمالات التي يجب عملها بالمرئيا لنجعل الليزر يخرج منها - ولكن لا يتعين علينا الدخول في كل التفاصيل.

والآن كيف نقوم بضخ هذه الجزيئات حتى نحصل على هذا الانقلاب التمددي؟ لحد الطرق الجيدة لعمل ذلك هي استخدام الطاقة الكهربائية، كما نفعل في الضوء الفلوري، وهذا هو مبادئ تلمبه لتضئ دولابا مظلما لتبحث عن حذائك المفقود. ويتم ذلك بشكل طيب طالما أن لديك سلك توصيل طويل بدرجة كافية. ولكن فكر في البحث عن رفع سيارتك [كوريك] في الحقيبة بمؤخرة السيارة حين يقف الإطار هواء على طريق سفر مظلم. هنا يصبح الضوء الوميضي معلونا.

تأتي الطاقة - في الضوء الوميضي - من تفاعل كيميائي، وهذه هي كل حكاية البطاريات. فهل نستطيع استخدام تفاعل كيميائي لضخ ليزر، وإذا كان الأمر كذلك فإنه سيصبح ليزر كيميائي، وهو ضوء الليزر الوميضي الخاص بنا. إلا أن ذلك يتطلب تفاعلا كيميائيا ينتج انقلابا تمدديا. ولقد كانت محاولة التعرف على وجود مثل هذه التفاعلات الكيميائية إلى اكتشاف أول ليزر كيميائي. وبالطبع فإن معرفة التفاعلات الكيميائية

التي تستطيع أن تشع ضوءا تعبر بالكاد خيرا، فالشموع تقوم بذلك طوال الوقت، وفكر في القارب لو اليراعه - فهو (أو هي) يستطيع أن يقوم بذلك دون الحاجة إلى سلك توصيل. وتظهر هذه الإشعاعات أن التفاعل يتبع مسارات خاصة، وحين يتم إطلاق الطاقة، فإن هذه المسارات التي تم تنفيذها قد تكون طريقة عظيمة للحصول على الانقلاب التمددي.

ولقد كانت المفاجأة - على الرغم من ذلك - أن الليزرزات الكيميائية لم تكتشف بالنظر إلى القلب الباهر، أو بتقليد القارب، فقد تم اكتشاف أن الليزرزات الكيميائية تصل بأحسن حال في مجال الأشعة تحت الحمراء، حيث لا تستطيع العين الأدمية أن تبصر، ويوجد هذا المجال الطيفي حيث تستطيع الذبذبات الجزيئية أن تجعل الجزيئات تمتص الضوء أو تشعه. ولقد تعلمنا من هذه الليزرزات أن عددا قليلا من التفاعلات تفضل مسارات التفاعلات التي تضع أغلب الطاقة المتاحة في حركات اهتزازية للتواتج النهائية. ومزال من غير الواضح لماذا يحدث ذلك، إلا أننا نحاول التوصل إلى السبب. وما زال لدينا - في نفس الوقت - مجموعة كاملة من الليزرزات الكيميائية الجيدة، وهي قد تكون في غيبة الكفاءة، مما جعل ليزرا كيميائيا واحدا على الأكل مرشحا ليكون القاب الذي يشمل الحريق النووي [اللازم] للاندماج النووي. وإذا نجح ذلك، فإن الليزرزات الكيميائية سوف تساعدنا في الحصول على طاقة نووية "نظيفة" ليلقي الوقت. كما تستطيع الليزرزات الكيميائية أن تكون شديدة جدا [في غيبة الكثافة] أيضا كما ظهر بواسطة ليزر لهب الفلور - هيدروجين. ومفارقة ذلك؟ حسنا ذلك يرجعنا إلى بكي روجرز، وستار ترك، وحرب النجوم. وإذا كنت تريد ليزرا في الفضاء الخارجي، فإليك ستحتاج إما إلى ليزر كيميائي أو إلى سلك توصيل طويل بشكل خيالي.

ولماذا بعد؟ مزلنا خلف هذا القارب.



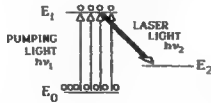
٥ - أ : التجهيزات لدراسة التفاعلات الكيميائية

V- A: Instrumentation for Study of Chemical Reactions

أشار الفصل الرابع - أ، إلى أن استخدام الكيميائي لأحدث التجهيزات يمكنه من فحص العمليات الكيميائية - حتى أسرعها - بتفاصيلها الدقيقة. ونشهد حقبة كمية للأمام في فهمنا للعوامل التي تتحكم في معدلات التفاعلات الكيميائية. ومن بين الأدوات المستولة عن هذا التقدم السريع الليزر، والمكبيوترات، والأشعة الجزيئية، والمنكروترونات، كما توجد في الأفق الليزرات حرة الإلكترونات. وسوف نعرض لكل منها على التوالي.

الليزرات Lasers

لقد تمت مناقشة "ضوء الليزر الوميضي" في الصفحات السابقة، ولكي يعمل الليزر فإنه يحتاج إلى انقلاب تعدادي يكون فيه عدد الجزيئات التي لديها طاقة كافية لتتبع الضوء أكبر من عدد الجزيئات المستعدة لامتصاص الضوء. وللمحافظة على هذا الانقلاب، فإنه يتعين حقن الطاقة بطريقة ما [لهذا التعداد]. وهناك بعض التفاعلات الطاردة للطاقة التي تعمل ذلك (مفضية إلى ايزرر كيميائية)، ولكن يمكن حقن الطاقة بطرق أخرى. وأبسط طريقة لحقن الطاقة هي من خلال التشعيع بمصدر ضوئي تقليدي. إلا أنه من المحتمل أن يكون تزويد الطاقة الكهربائية هو أنسب الطرق لتحقيق انقلاب تعدادي، ولا يحتاج الجهاز الذي يقوم بذلك أن يكون مختلفا كثيرا عن تجهيزات الامتصاص الطوري.

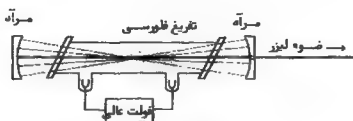


يستطيع امتصاص الضوء
أن يحقق انقلابا تعداديا

ولما كانت طريقة تزويد الطاقة (طريقة "الضخ")، فإن الخصائص الاستثنائية لضوء الليزر تتبع من "الإشعاع المثار" الذي يمكن اعتباره وكأه عكس امتصاص الضوء. ويستطيع فوتون من الضوء يحتوى على الطاقة المطلوبة تماما لإثارة الجزيء من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة آخر أعلى، أن يتسبب في إثارة إشعاع فوتون آخر من جزيء في مستوى الطاقة الأعلى فعلا. ويحول الفوتون الثاني الذي تم الحصول عليه

بهذه الكيفية ليكون (متوافقاً) منسجماً) في نفس الطور تملأ مع الموجه الكهرومغناطيسية للفوتون الأول الذى بدأ كل هذه العملية. ويعمل هذا التوافق الليزرت خولصها المميزة، فهو المسئول - على سبيل المثال - عن حدة التركيز التى سمحت لنا بأن نعرض شعاع ليزر "كشاف" من مرآة موضوعة على سطح القمر بواسطة رواد فضاء السفينة أبولو.

وتتمثل بقى ملامح جهاز الليزر في مجموعة من المرايا المركزة بدقة، ولاتى تحرك أى إشعاع مثلاً جينة وذهاباً عدة مرات خلال الانقلاب التبادلي. وتسمى هذه المرايا بفجوة ضوئية، وهى تسمح بتراكم المرايا الخاصة لضوء الليزر وتسبب حدوثها.



ليس من الضروري أن يكون الليزر معكداً

وتجلب الليزرات إلى أذهاننا صورة شعاع ضوء باهر يقطع بسهولة لوحاً من الحديد، أو يلمع بشدة في الفضاء. إلا أنه بالنسبة للمشغل بالعلم، فإن جمال الليزر يكمن في قدرته على تقديم ضوء بالغ الشدة، بالغ القوة وطيف بالغ النقاء و/أو مدى زمني بالغ القصير. وبالنسبة لتجربة ماء، فإن تصميم الليزر يتحدد بأحد هذه الملامح التى لها أهم قيمة بالنسبة للتجربة التى يتم للقيام بها، وعادة ما يكون ذلك على حساب التضحية بالملامح الأخرى. ويتم فرض بعض هذه المقايضات من خلال مبدأ اللايقينية [الارتباب]. وهذا الفرض الأساسى لميكانيكا الكم يقرر أن زمن تولد نبضة الضوء يتناسب مع نقاء الطيف ويحدد. وبالتالي فإن مبدأ اللايقينية يخبرنا بأنه إذا كانت لدينا نبضة قصيرة بمقدار بيكوثانية واحدة (١٠-١٢ ثانية) فإنه سيكون هناك لايقينية في التردد (أى اللون) بمقدار يبلغ ٥ سم-١ (خمس أعتلا موجية) على الأقل. وبهذا القدر من الانتشار التنبؤى، نقدر أغلب المعلومات عن الدورات للجزئيات الفيزية. وعلى الصعيد الآخر، إذا كان هناك احتياج لخط يبلغ اتساعه ٥٠ سم-١ لكشف حالات دوران فردية، فإنه يتحتم اختيار الجزيء محل الاهتمام بنبضة ضوئية يبلغ طولها نانوثانية واحدة (١٠-٩ ثانية) على الأقل. ويحرمنا هذا التحديد من معلومات زمنية حول اصنلق أو أحداث لها عمر أقصر من مجس النانوثانية.

زمن النبضة ↔ نقاء الطيف

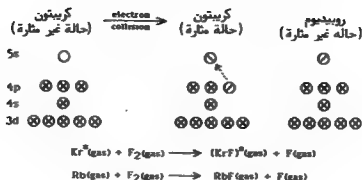
ميكروثانية - 0.000,001 ر ثاقية	↔	0.000,000,000 سم ⁻¹
نانوثانية - 0.000,000,001 ر ثاقية	↔	0.000,000 سم ⁻¹
بيكوثانية - 0.000,000,000,001 ر ثاقية	↔	0.000,000 سم ⁻¹
فيمتوثانية - 0.000,000,000,000,001 ر ثاقية	↔	0.000,000 سم ⁻¹

زمن النبضة يحد من دقة الذبذبة والعكس.

التطورات في العقد الأخير

Developments in the Last Decade

لقد وقعت ثلاثة تطورات هامة وحاسمة في تقنية الليزر خلال حقبة السبعينيات، ولقد كان لها تأثير عظيم في الكيمياء، وكان التطور الأول هو أن أنواعا عديدة من الليزرز القابلة للتوليف قد طورت حتى أصبحت متوفرة تجاريا. والليزر القابل للتوليف هو الذي يمكن اختيار لونه (طوله الموجي) طبقا للحاجة. وكلما اتسع مدى الطيف الذي يستطيع الليزر أن يعمل فيه، كلما زادت قيمته كأداة بحث. ولقد كان أكثر هذه الليزرزات أهمية ايزر الصبغة، الذي أعطى لونا مستمرا مولفا في كل المدى المرئي للطيف، بالإضافة إلى جزء بسيط أبعد من ذلك في مدى الأشعة تحت الحمراء القريبة [من الضوء المرئي]، والأشعة فوق البنفسجية القريبة [من الضوء المرئي]. والصبغات هي مركبات كيميائية يتسبب لونها الشديد في امتصاصها للضوء بكفاءة لدرجة تمكنها من أن تمتص ضوء ايزر متناسق. أما التطور الثاني فهو اختراع ايزر فائق بنفسجية ذات كفاءة عالية مما جعل المجال فوق البنفسجي الهام كيمووضوئيا - عند أطوال موجية أقصر من ثلاثمائة نانومتر - في متناول أيدي العلماء، ويشمل ذلك ليزر فائق الأكسجين الذي يعتمد على الضوء الفلش من جزيئات تكونت من تفاعلات مثارة إلكترونيا، ومثل ذلك هو ايزر فلوريد الكريبتون. والكريبتون هو غاز خامل لا يكون رويبط في حالته المستقرة. إلا أنه عند إثارة أحد إلكتروناته الذكورية، فإن ذرة الكريبتون الناتجة يكون لها كيمياء الروبيديوم. ويتتالي فإن الجزيء المتكون بين الكريبتون، Kr⁺، والفلور، F، يكون له قوة الربط والثنائية مثل فلوريد الروبيديوم RbF. وهذا عامل مرغوب في تركيز التركيز للوصول إلى الانقلاب التمددي حتى يمكن أن يشع ضوء الليزر. ولقد كان التطور الثالث هو اكتشاف طرق لتشغيل الليزر أعطت نبضات ضوئية لها فترة دوام قصيرة: بيكوثانية واحدة أو أقل.



بعد الإثارة ، يتفاعل الكربتون مثل فروبيديوم ، مما يجعل أليزات الأكسجين ممكنة

وفى عام ١٩٧٠، لم يكن أليزر الصيغة الممكن توليفه قد وجد بعد إلا لإشباع تشطف المختبرى. وفى مطلع عقد الثمانينات، أصبح لدى كل معمل كيميائى بحثى - تقريباً - أكثر من مصدر ليزر قابل للتوليف. ويمكن تشغيل الليزرات المولدة الآن بطريقة مناسبة على مدى الطول الموجى من أربعة ميكرونات (٤٠،٠٠٠) أنجستروم) فى مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ١٦٠٠ أنجستروم فى مجال الأشعة فوق البنفسجية، الذى يتجاوز الطول الموجى الذى يصبح عنده الهواء معتماً (أى أنه فى المدى الذى يطلق عليه "المجال فوق البنفسجى المفرغ)". إن آخر ماتم التوصل إليه فى المرحلة الحالية فعلياً - هو وجود الليزرات التى يمتد مدى طولها الموجى إلى مابعد عشرين ميكرونا (٢٠٠،٠٠٠) أنجستروم) فى مجال الأشعة تحت الحمراء، وحتى أقل من ألف أنجستروم فى المجال فوق البنفسجى المفرغ.

تطبيقات كيميائية

Chemical Applications

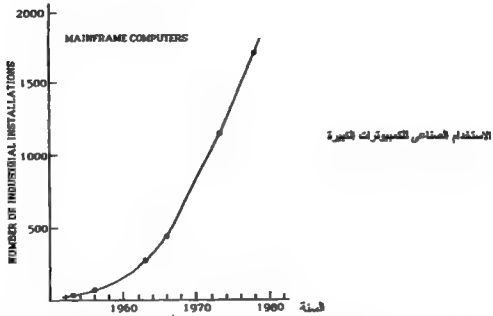
يسرد جدول ٥ - ١ العديد من التطبيقات الكيميائية لليزرات، ومن المهم أن نلاحظ أن أغلب الليزرات القوية غير قابلة للتوليف باستمرار، فهى لديها خرج محدد من الأطوال الموجية، وهى مفيدة إلى أقصى حد فى دراسة المواد الصلبة التى تمتص عادة مدى واسعاً من الأطوال الموجية للضوء. وتعتبر المصادر القليلة للتوليف مهمة لأغلب التطبيقات الكيميائية بدرجة مدهلة، وعادة مليتم إثارة هذه الليزرات بواسطة مصدر آخر قوى: هو أليزر وحيد التردد. ويعتبر الحصول على أنصب نظام ليزر ضرورية أساسية للعمل فى العديد من مجالات البحث الكيميائى شديدة الإثارة .

جدول ٥ - أ - ١ : بعض مجالات البحوث المستخدمة للليزر

المجال	تطبيقات البحوث	الليزر المستخدم
الكيمياء الضوئية	أبحاث الطاقة الضوئية ، التخليقات الضوئية	كسيمر ، صبغة
فصل النظائر	يورانيوم ، تنقية نظير البلوتونيوم	كسيمر ، صبغة ، $TEA CO_2$
امتصاص ذرى ، استشعار لاهوري	تحليل العناصر ضوئية التركيز ، مراقبة البيئة	ليون مسكمر ، مركز لوني
تشخيص الاحتراق	محسنت اللهب ، الانفجارات	الحالة الجامدة ، صبغة
تحليل غاز الخلف الجوى	متابعة العمليات الصناعية	صمام ثنائي شبه موصل
تصنيف الخلايا البيولوجية	تمييز الخلايا وفصلها	ليزر أيوني
تبييض الخلايا	الكيمياء الضوئية فى الخلايا البيولوجية	ليزر صبغة
كينيتيكية الميكروثانية (١-١٠) (١٠٠-٢٠٠) ثانية	تشبيط الطور الغازى ، التفاعلات الكيميائية	صبغة وميض الضوء ، $TEA CO_2$ ، كيميائى
كينيتيكية النانوثانية ١٠ - ١٠٠ - ٢٠٠ ثانية	زمن حياة الحالة المثارة ، تفاعلات السريعة جدا	الحالة الجامدة ، كسيمر
كينيتيكية البيكوثانية ١٠ - ١٠٠ - ١٢٠٠	تشبيط حالة الإلكترونات السريعة ، التثكل لمتوافق فى السوائل	أيونى ، حالة جامدة
كينيتيكية ملحت البيكوثانية ١٠ - ١٢٠ ثانية	تشبيط الاهتزازات فى الجوامد والسوائل	أيونى ، حالة جامدة

الكمبيوترات [الحواسيب] Computers

لقد وُكِب استخدام الكمبيوتر للتطور الهائل الذي مر به خلال العقود الثلاثة الأخيرة، وتنعكس حجم هذا النمو في عدد التركيبات الصناعية لأجهزة كمبيوتر IBM خلال نفس هذه الفترة. ففي منتصف فترة الخمسينيات، كان هناك ضررون أو ثلاثون من مثل هذه الآلات (IBM 701s)، وفي منتصف حقبة الستينيات بلغ عدد النظم الأكثر قوة 360، 7094، ونحو ثلاثمائة وخمسين، ويوجد اليوم نحو ألف وسبعمائة تركيب صناعي من IBM 3033s كما صاحب هذا النمو الحددي زيادة مشهودة في قوة الكمبيوتر.



ويمكن رؤية مدى استفادة الكمبيوترين من هذا النمو بمقارنة عمليتين حسابيتين تمثلان علامة على الطريق. فقد ظهرت أول حسابات نظرية بالنسبة للجزيئات عديدة الذرات بنيت على معادلة "شروينجر" الموجية بدون أي افتراضات للتبسيط (حسابات بدائية/حسابات من المصادر الأولية) في حقبة الستينيات. وكلفت لدراسة الدوران حول رابطة الكربون - كربون في الإيثان C_2H_6 أهمية خاصة، فمضما تدور ذرات الهيدروجين عند أحد الأطراف متجاوزة ذرات الهيدروجين في الطرف الآخر ترتفع الطاقة إلى أقسامها. وحتى نعلم مدى ارتفاع هذا الحاجز الدوراني للدخلى، فقد بنيت الحسابات النظرية (طريقة "المجال ذاتي الاتساق") على أسس مجموعة من ١٦ دالة.

ويمكن مقارنة ذلك لإظهار التباين بدراسة حديثة مشابهة لديكلميثيل الفيروسين $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Fe}]$ decamethyl ferrocene، استخدمت مجموعة أساسية من ٥٠١ دالة. وحيث أن مثل هذه الدراسات تتطلب جهدا حسابيا يتناسب مع القوة الرابعة لعدد الصلوات الأساسية ، فإن حسابات الديكلميثيل فيروسين تتطلب (٥٠١/١٦)؛ أو حسابات تزيد مليون مرة عن حسابات مشكلة الإيثان!

جدول ٥ - أ - ٧ : سرعات الحسابات النسبية لمستويات الكمبيوتر

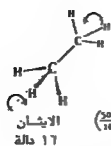
الحساب	مثال	السرعة النسبية
الكمبيوترات الصغيرة الفائقة السرعة	DEC VAX 11/780	(١)
الكمبيوترات الكبيرة (المركزية)	IBM 3033 Main frames	١٥ - ١٠
الكمبيوترات الفائقة السرعة	CRAY IS Super computers	١٢٠ - ٨٠

الكمبيوترات الصغيرة فائقة السرعة

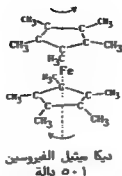
Superminicomputers

لقد أصبح هذا المستوى من الكمبيوترات هو حضانة التشغيل في الكيمياء، فإن أجهزة مثل DEC VAX 11/780 يمكن مقارنتها بأكبر أجهزة الكمبيوتر المركزية في العالم والتي كانت موجودة في أواخر حقبة الستينيات. فقد أحدثت ثورة في الحسابات في الكيمياء بسبب سعتها الهائلة، وسرعتها العالية، وتكلفتها المنخفضة التي يصل مداها الآن ما بين ثلثمائة ألف - ستمائة ألف دولار.

شهدت المشرون علما الأخيرة أيضا ثلاثة لولوار تقدم هامة في استخدام الكمبيوتر في تجارب الكيمياء. في الأول - طور إدخال أجهزة الكمبيوتر - أدى التقدم في كل من البنية الجلمدة hardware وبرامج التشغيل software إلى تحسين قدرتنا بشدة على تجميع البيانات (data aquisition) لتراكم امتلاك البيانات). ثم طور التحول الآلي [المتكئة] automation الذي زاد من إمكانية التحكم في التجارب من خلال متابعة مستمرة للعوامل الحساسة ، وفي النهاية طور "هندسة المعرفة" الذي أدى - في عصر تقوم فيه الكمبيوترات بمهام رفيعة المستوى - إلى تفسير المعلومات التي تم جمعها.



$(\frac{201}{16})^4 = 10^8$



نقدم مليون مرة في عقدين

وهناك مثال ممتاز هو تحويل فورير الصلبي، الذي يمكننا من تسجيل بيانات طيفية على مدى زمني طويل، ليتم بذلك تحقيق إظهار تبايني طيفي عال. وحيث أن ذلك التحويل الصلبي يسمح بالإحساس بإشارات ضعيفة إلى حد ما، فهو يستخدم الآن بطريقة نمطية لتسجيل إشارات الرنين النووي المغناطيسي للذرة الكربون ^{13}C NMR، ولتحويل الأشكال التداخلية في الأشعة تحت الحمراء. ونظرا لتجاع هذه الأجهزة، فإن تحويل فورير الصلبي الرمزي يتم إدخاله الآن في كل أنواع الأجهزة: الكهروكيميائية، والموجات القصيرة (الميكرو)، ورنين أيون السيكلوترون، والزلز الكهربي، والرنين النووي المغناطيسي للحالة الجامدة.

الكمبيوترات المركزية والكمبيوترات الفائقة [السرعة]

Mainframe and Supercomputers

لا يمكن الوفاء ببعض الاحتياجات للحسابات في الكيمياء إلا بتوفر أقصى قدر من السعة والقدرة لأكثر الكمبيوترات العلمية (Cray/M) و X-MR أو (CYBER 205)، مقرونا بموارد متخصصة مثل مكتبات برامج الأسطوانات الممغنطة ونظم الرسم. ويلاحظ ذلك بوضوح أكثر ما يمكن في دراسات التركيب الإلكترونية للجزيئات متعددة الذرات بدءا من معادلة شروندجر الكاملة وبدون إجراء تقريبات (حسابات أولية / حسابات من المصادر الأولية).

وهناك مجال آخر سوف يستفيد من الكمبيوترات الفائقة [السرعة] وهو حسابات الكيمياء الحيوية. وتتطلب أغلب عمليات المحاكاة الديناميكية التي يمكن تطبيقها على الجزيئات البيولوجية - حسابات للحركات المترامنة للعديد من الذرات. كما تتطلب محاكاة الديناميكية الجزيئية التقليدية لمدة 100 (مئة) بيكونية لبروتين صغير في الماء ما يقرب من مئة ساعة على [كمبيوتر] DEC VAX 11/780، أو عشر ساعات على [كمبيوتر] IBM 3033. وتتطلب حسابات ثابت معدل التفاعل لعملية بسيطة تم تنشيطها - تتلعبا من المحاكات الديناميكية لتحديد حاجز الطاقة الحرة، وكذلك محاكاة إضافية لتحديد المشاركات غير المترنة، ويمكن أن يصل الزمن الآن إلى

كف ماعة على [كمبيوتر] DEC VAX 11/780. وتصبح العمليات الأكثر تعقيدا - لو المحاكيات الأطول مستحيلة بدون السرعات الأعلى كثيرا للكمبيوترات الفائقة السرعة.

الأشعة الجزيئية Molecular Beams

لقد مكن التقدم في تقنية التفريغ خلال العقود الثلاثة الماضية تخفيض الضغط في جهاز تجريبي إلى نقط يصبح عندها حدوث التصادم الجزيئي بعيد الاحتمال (مثلا عند ضغط أدنى من 10^{-10} تور). إن الجزيئات التي تدخل غرفة التفريغ تحت هذه الظروف، تسرى إلى جدار الغرفة المقابل دون وجود، ويسمى هذا "شعاع" جزيئي. ويعطى ذلك فرصة خاصة لدراسة التفاعلات الكيميائية. وأكثر التطبيقات وضوحا هو جعل شعاعين جزيئيين يتقاطعان. وحين يحدث تصادم جزيئي فإنه غالبا ما يقع في نطاق هذا التقاطع. وإذا سبب هذا التصادم تفاعلا كيميائيا، فإن أجزاء الناتج تترك نطلق التفاعل بطاقات واتجاهات تسليطنا مطومات عن التصادم الفعال. ويقاس التوزيع المساحي [المكاني] للأجزاء الناتجة وطاقاتها، فبئذا نستطيع أن نعرف تفاصيل دقيقة حول كيمياء التصادم الأحادي.

القدرة Capabilities

قد يحتوى جهاز تقاطع الأشعة الجزيئية التقليدي على مايقرب من ثماني مناطق متباينة الضغط مزودة بالآلات ضخ لها سرعات متنوعة وقوة تفريغ فوق العالوة. وقد يكون ضروريا الحفاظ على ضغط يتدرج في الاختلاف من ضغط جوي واحد - خلف فوهة مصدر الشعاع الجزيئي - إلى 10^{-11} تور في غرفة التآين في أقصى الداخل للكاشف. وما يسمى اعتبارا "بالكاشف" غالبا ما يكون مطويك كتلة لائق الحساسية تقاس به سرعة النواتج وتوزيعها الزاوي. وإذا استبدل أحد الأشعة بواسطة ليزر شديد القوة، فإن نظم الأشعة الجزيئية تنضى الآن إلى أنواع جديدة من المعلومات عن ديناميكية وآلية العمليات الكيميائية الرئيسية.

لقد لعبت تجارب الأشعة الجزيئية - في السنوات الخمس الماضية - دورا رئيسيا في تقدم فهمنا الأساسي للتفاعلات الكيميائية البدئية على المستوى المجهرى. وتسلط هذه التطورات رؤى أعشق نستطيع أن نبني بها تصوراتنا للظواهر الكيميائية الحالية وذلك من المعلومات التي تم جمعها من التجارب المجهرية. ولقد تمثل إدراك الأهمية الشاملة لهذه الرؤى العميقة في إهداء جائزة نوبل لعلم ١٩٨٦ في الكيمياء إلى هؤلاء المسؤولين عن إدخال الأشعة الجزيئية في الكيمياء.

مصادر أشعة المتزامن Synchrotron Light Sources

خواص مصادر المتزامن

Characteristics of Synchrotron Sources

إن إشعاع المتزامن (السنكروترون) هو أكثر مصادر الإشعاع شدة في طيف مجال الأشعة فوق البنفسجية، والأشعة السينية القابلة للتوليف، والمتوافرة حالياً، وهو ينتج حين يتم حيود إلكترونات لها طاقة عالية في مجال مغناطيسي. ويحدث ذلك - بالطبع - طوال الوقت في السنكروترون، وهو جهاز يعمل بسرعة الإلكترونات ويحولها إلى طاقات عالية جداً لدراسات جسيمات التيزياء. وحتى يمكن الوصول إلى هذه الطاقات العالية، فإنه لا بد من "إعادة استخدام" أو [تقوير] الإلكترونات خلال انطلاق المعجل العديد والعديد من المرات. وتتطلب "إعادة الاستخدام" فقدان مسارات الأشعة خلال أربعة انعطافات متتالية مقدار كل منها تسعين درجة. وفي كل واحدة من هذه الانعطافات فإن التعجيل المطلوب لتغيير الاتجاه يسبب انبعاث إشعاع قوى على كل المجال الطيفي بدءاً من مجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة إلى الأشعة السينية، وكان ينظر إلى ذلك في الماضي على أنه فقد مزيج للطاقة.

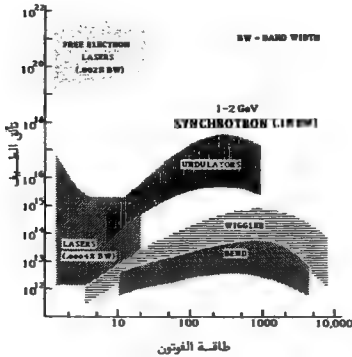
إلا أنه الآن ينضب معين المتزامنات من أشياء يتم تنفيذها في فيزياء الطاقة العالية. ومن ثم، فقد تحول الاهتمام عن المتزامنات كمعجلات (مع النظر إلى الإشعاع على أنه فقد غير مرغوب للطاقة) إلى المتزامنات كمصادر للنضوء. وضعت أجهزة في داخل المعجل تزيد من عدد الانعطافات الحادة في مسارات الإلكترونات لزيادة هذه الخواص الإشعاعية. ويطلق على هذه الأجهزة وصفاً "المذبذبات" أو "الموجات". وهي تظهر استناداً لزيادة الشدة بعدة مضاعفات أسية للضرورة، أكثر من الإشعاع الباهر المنبعث أصلاً من المتزامن العادي. ويقع الاستخدام الجارى الأساسى للمتزامنات القابلة للتوليف في مجال طاقة الأشعة السينية، فيما بين واحد إلى مائة كيلو إلكترون فولت.

تطبيقات مصادر المتزامنات في الكيمياء

Applications of Synchrotron Sources in Chemistry

لقد كان امتصاص الأشعة السينية الممتد للتركيب الدقيق (EXAFS) أحد التطبيقات المثمرة كثيراً لإشعاعات المتزامنات للمواد الجلمدة. فحين يتم إثارة أحد الإلكترونات في مدارات الذرة الداخلية بواسطة أحد فوتونات الأشعة السينية، فإن الذرة تشع ضوءاً يتم تشخيصه عندئذ بواسطة الفترات المجلورة، وتكون النتيجة عبارة عن شكل تمثيلى يحتوى معلومات عن المسافة الداخلية لهذه المتجلورات. ولقد تم توجيه اهتمام كبير نحو التركيب

البهرية للجماء غير العنوية، التي يعطى بعضا منها مبرمات عن حالة التأكسد حين لا تكون الطرق الأخرى حاسمة. وحيث أنه غالبا ما يتم التعرف على الذرات الثقيلة بسهولة، فإن طريقة امتصاص الأشعة السينية الممتد للتركيب الدقيق EXAFS قد تم استخدامها بشكل مفيد للتعرف على البيئة الكيميائية الملائمة لذرات العناصر الانتقالية الموجودة في الجزيئات الهامة بيولوجيا، بما فيها المنجنيز في الكلوروفيل.



الأهداف للتصميم طموحة وواعدة.

الليزرات حرة الإلكترونات Free-Electron Lasers

حين يتحرك شعاع من الإلكترونات بسرعات تقرب من سرعة الضوء خلال مجال مغناطيسي يتذبذب مع الزمن (متردد)، فإنه يتم تبعث ضوء في اتجاه شعاع الإلكترون. ويتم تحديد الطول الموجي للضوء بدورة المجال المتذبذب وطاقة الإلكترونات. ويسبب ذلك سلوكا يشبه الانقلاب التدريجي، بمعنى أنه إذا تم وضعه بين مرآتي ليزر تقليديتين فإن الانعكاس المثلث يمكن أن يحدث لينتج ضوء الليزر. ويسمى هذا الجهاز ليزر الإلكترون الحر (FEL).

قدرات كمنة Potential Capabilities

تشير الخبرة المكتسبة حتى اليوم إلى أن الكفاءة العالية لتقليدية توليف الطول الموجي، والمتوسط العالي لقوة النبضة، سوف تتحقق كلها في المستقبل على مدى طول موجي ممتد من ترددات الموجات القصيرة (الميكرو) - وخلال الأشعة تحت الحمراء والمرئية - إلى المدى الطيفي للأشعة فوق البنفسجية في المنطقة المرغوة. وقد يكون ممكنا الحصول على استضاءة متوسطة تزداد قوة أسية عن تلك التي تملأ بها الليزرزات التقليدية القابلة للتوليف أو مصادر المزامنات، خاصة في المجال فوق البنفسجي. ولقد تم تشغيل الليزرزات حرة الإلكترون FEL في معمل لوس ألاموس القومي - المبني على معجل خطي يبلغ طوله مترين أو ثلاثة. وتنتج الآن في كل ثانية قاطعة من النبضات ذات إشعاع تحت الأحمر قابل للتوليف - حاليًا في مدى الطول الموجي من ٩ - ١١ ميكرونا، وتبلغ سعة النبضات ٣٠ بيكو ثانية، كما تبلغ قوة النبضة في منتهىها خمسة ميغاوات، بفاقر زمني ٥٠ نانوثانية بين النبضات. وسوف يتفتح هذا الأداء الممتد على مدى طيف الأشعة تحت الحمراء الأوسط (٤ - ٥٠ ميكرون) المجال للعديد من التطبيقات المبتكرة في الكيمياء. وتشمل الأمثلة الاسترخاء الاهتزازي، وإثارة الفوتونات المتعددة، والعمليات غير الخطية في مجال الأشعة تحت الحمراء، وkinetic [حركية] التفاعلات الكيميائية السريعة، ودراسة الجزيئات الممتدة بالأشعة تحت الحمراء، والتفاعلات الكيميائية المحفزة ضوئيا. وعندما يتحرك الطول الموجي خلال الضوء المرئي نحو الأشعة فوق البنفسجية، فإن تطبيقات كيميائية مبتكرة متنوعة يمكن استكشافها في الكيمياء الضوئية، والكيمياء الحركية السريعة، بالإضافة إلى الفوتونات المضاعفة، وبعض الصلوات الأخرى غير الخطية.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

- "Laser Vaporization of Graphite Gives Stable 60-Carbon Molecules" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 20-22, Dec. 23, 1985.
- "Imaging Method Provides Mass Transport" (C.&E.N. staff), vol. 63, p. 29, Sept. 23, 1985.
- "Computers Gaining Firm Hold in Chemical Labs" by P. Zurer (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 21-31, Aug. 19, 1985.
- "Supercomputers Helping Scientists Crack Massive Problems Faster" by R. Dagani,

vol. 63, pp. 7-14, Aug. 12, 1985.

"Spectroscopic Methods Useful in Inorganic Labs" (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 33-39, Jan. 14, 1985.

"Technique Allows High Resolution Spectroscopy of Molecular Ions" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 34-35, Feb. 20, 1984.

"Extreme Vacuum Ultraviolet Light Source Developed" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 61, pp. 28-29, Feb. 7, 1983.

"Synchrotron Radiation" by K.O. Hodgson and S. Doniach, vol. 56, pp. 26-27, Aug. 21, 1978.

النملة التي لا تحب العرفسوس

The Ant That Doesn't Like Licorice

بينما كنت أجدول في الغابات الكوستاريكية حديثا، تعرّثت في ممر واسع للغاية خلال تملّسا من الحياة النباتية، لأبد أن اتساع العمر كان حوالي ستة أقدام، وبينما كنت أسير خلاله حاولت أن أتجنب طريق التمل الوطني والذي كان يتدفق منطلقا بجوارى، وكنت كل نملة من التمل الذي يسير في الاتجاه الآخر من الطريق تحمل قطعة كبيرة من ورق الشجر فوق رأسها، ولقد بدت المجموعة كلها مثل أسطول من السفن اليابانية التي تبحر بموازتي.

فجأة، استحوذت على هذه النملة الوطنية الجذابة، أهلا بك! كلمت نفسي "مسي نملة حمراء، ما اسمك؟" فأجبت وقد احمرت وجنتاها خجلا: "سم العائلة هو فورميسيدا، إلا أنهم يطلقون على قطعة أوراق الشجر،" أحسنت قولاً، هذا اسم جميل، ولماذا يسمونك كذلك؟ ضحكت وقالت "لأنهم يعرف لماذا - ذلك لأن هذه هي وظيقتي، وأشارت برشفة إلى هوائي في شكل شجرة رثة المنظر في أعلى الممر "تري ذلك؟"، سألتني، "نأنا وأخواتي فعلنا ذلك، لقد قلعنا جميع أوراق هذه الشجرة ورقة ورقة في خمسة أيام فقط، وهي تكفي لغذاء كل العائلة لشهرين.

استدارت لتذهب. "لا تخفي"، هفتت "سوف أحضر لك ورقة من هذه الشجرة هنا" وصلت نحو شجرة خصيبة يمر بجانبها باقي التمل، وجذبت ورقة شجرة وقدمتها إلى قطعة أوراق الشجر، "نأنا" قالت وهي تمسك بلقنها "يعد هذه عني، أنا لكره العرفسوس". حقا لقد كانت ورقة الشجر التي أمسكتها لها راحة مثل العرفسوس. تعجبت ماهو العيب في العرفسوس، شرحت قطعة أوراق الشجر "سنت متأكدة لماذا، لكن أسي لا أحب أن أحضر أوراقا لها راحة مثلها في تل التمل" كنت مازلت مختارا ولذلك طلبت منها أن تريني منزلها.

تعيش قطعة أوراق الشجر في تل التمل الفخم هذا مع أذوتها الملايين الخمس، وخمسائة أخ، ولها، و - صدق أو لا تصدق - طيرا! وأذوتها الكسالى لم يحركوا أبدا قرنا للاستشعار لإحضار ولو حتى ورقة شجر واحدة، ويبدو أن كل ملكوتها يصنعه هو تسليية الأم. وخمن ماذا؟ لم يكن التمل يأكل حتى كل أوراق الشجر هذه التي أحضرها المنزل - فطر كان يكلها!

والظاهر أن النمل لا يوجد لديه الإقليم المناسب لتمثيل الكربوهيدرات غذائياً، إلا أن الفطر ينتعش على هذه الأوراق. واستنفاً للنمل لإمداده بالكربوهيدرات، فإنه يحولها إلى سكاكر شبيهة تعيش عليها عائلة النمل. تقول ألى إيتا منكفلون" شرحت لى قطعة أوراق الشجر.

ولقد اهتم العلماء أيضاً بقطعة أوراق الشجر وعقلتها، وركزوا على أوراق الشجر التى لاجبها، محاولين الوصول إلى ملاحمى هذه الأوراق لكثير من غيرها. ويستخدم الكروماتوجرافيا السائلة استخلصوا ما بين عشرة إلى خمسة عشر) ملليجرام من نحو خمسين مركباً من أكوام عظيمة من أوراق الأشجار المرفوضة. ثم قاموا بتنقية هذه المركبات والتعرف عليها. وأظهرت دراسات الرنين النووي المغناطيسى NMR أن كل واحدة من هذه الأشجار التى لاجبها قطعة أوراق الشجر تحتوى على مركبات ذات تركيب جزيئية تشبه تلك الخالصة بالكروماتوجرافيا، Carophyllene oxide، المركب الذى يعطى العرسوس نكهته.



ولقد توصلوا أيضاً إلى الاعتقاد بأن الفطر هو الذى يمرض من هذه الأوراق، وعندما يمرض الفطر فإنه لا يوجد سكر لمعلقة النمل، ولذلك فإنه يبدو وكأن الأشجار التى لها نكهة العرسوس قد تعلمت أن تخلق المضاد الفطرى الخاص بها لتحمي نفسها من قاطعات أوراق النبات. والخطوة التالية لهؤلاء العلماء هو محاولة تخليق بعض المركبات الشبيهة لمقاومة الفطريات الضارة فى أى مكان آخر. أما الخطوة التالية لى فى نمل صغير ومريح مع قطعة أوراق النبات، فسوف نتزوج فى الربيع.

٥-ب : تجهيزات تتعامل مع التعقيد الجزيئي

V-B : Instrumentation Dealing with Molecular Complexity

يعتمد التعرف الكيميائي على الجزيئات المعقدة وتخليقها - في النهاية - على قدرة الكيميائي على إحداث تغيير كيميائي، ثم يتحقق بعد ذلك من تكوين النواتج وتركيباتها الثلاثية الأبعاد. وفي الحقيقة فإن الكيميائيين نشطون حالياً في الساحة البيولوجية، مما يظهر القدرات الموجودة الآن. فهي تتيح لنا أن نفهم (أو هكذا نأمل) الكيمياء الخاصة بالعمليات الحية على المستوى الجزيئي. لقد أصبح كل ذلك في المتناول بسبب الأدوات التشخيصية التي اخترعها الفيزيائيون، وشحذها الكيميائيون لتجابه التحديات التحليلية والتركيبية التي تفرضها الجزيئات البالغة للتعقيد. ويأتي في مقدمة هذه الأدوات الرنين النووي المغناطيسي، وتشتمل الأشعة السينية، وتحليل طيف الكتلة.

الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

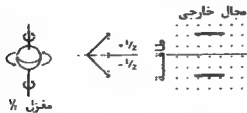
تحمل نواة الذرة شحنة كهربية، ويظهر سلوكها في المجال المغناطيسي كمغناطيس بالغ الصغر، وللمعونة في شرح وجود هذه الخاصية المغناطيسية فإننا نعزى للنواة حركة دورانية، أو مغزالية. وإذا تم توزيع هذه الشحنة الكهربية على حجم النواة فإن الدوران النووي يتضمن أن بعض هذه الشحنة سوف يتحرك في دائرة حول محور الدوران. ومثل هذه الحركة للشحنة تخلق مجالاً مغناطيسياً، ولذلك فإن فكرة المغزالية "تشرح" لماذا تنصرف النواة مثل مغناطيس صغير جداً، فحين يتم وضعها بين قطبي مغناطيس كبير، فإن المغناطيس النووي - مثل البوصلة - سيحاول أن يوجه نفسه في اتجاه موافق للمجال المغناطيسي. وسوف يتطلب ذلك عندئذ إعطاء قدر من الطاقة لإدارة المغناطيس في اتجاه مضاد للمجال.

ومن خلال قياسات طيفية دقيقة، وجد العلماء أن كلا من الدوران النووي وطلقة التداخل بين المغناطيس النووي "العزم المغناطيسي" ومجال خارجي تكون "كمية" مثل كل الخواص الذرية الأخرى. وعلى انقيض من سلوك المغناطيسيات الكبيرة، فإن هناك قيمة محددة فقط للدوران النووي توجد في الطبيعة، وتحدد هذه القيم "مستويات طلاقة" واضحة المعالم. وتقدم هذه المستويات المنفردة للطاقة [غير المترابطة] الأساس لرؤية الطيف النووي، والمسمى الرنين النووي المغناطيسي أو NMR.

وترشدنا دراسات رؤية الطيف في تحديد أرقام لكم إلى دوران نواة محددة. وبالتالي فإن الإلكترونات والبروتونات توجد بأرقام كم مغزلية $1/2+$ أو $1/2-$ ، والديوترون (نواة تحتوي على بروتون ونيوترون) لها رقم مغزلي مقداره 1 (واحد). ولكل من أنوية الكربون 12 والأكسجين 16 رقم مغزلي مقداره صفراً (أي أنه لا يوجد لديها عزم مغناطيسي زوئي). وعلى النقيض فإن الأنوية النظائرية 13C، 14N، 15N، 17O تكون لها مغزل نووي مقداره $1/2$ ، و 1 ، و $1/2$ ، و $1/2$ على التوالي.

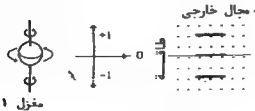
وتحدد هذه الدوران النووية عدد مستويات الطاقة التي سوف يتم رؤيتها إذا تم وضع النواة بين قطبي مغناطيس كبير. ويعطى الغزل النووي الذي قيمته صفراً، أنه إن يوجد تدخل مع المجال (أي أن 12C و 16O إن تكون مرتبة). وبذل رقم المغزل $1/2$ ضمنا على وجود مستويين للطاقة - التي تقابل المغناطيس النووي - موجه إما موازية للمجال ($1/2+$) أو معكسة له ($1/2-$). ويعني رقم المغزل 1 (واحد) أن هناك ثلاثة مستويات طاقة تقابل المغناطيس النووي الموازي للمجال ($1+$)، أو المعكس له ($1-$) أو الصفودي عليه (صفر). وعموما فإذا كان الرقم المغزلي هو S، فبذلك هناك مستويات طاقة $(2S + 1)$. وكما هي العادة في رؤية الطيف، فإنه يمكننا الاحساس بهذه المستويات للطاقة، وقياسها من خلال امتصاص الضوء.

ويستند الفصل في مستويات الطاقة أولاً على قيمة المجال المغناطيسي الواقع، كما يعتمد أيضاً على قيمة العزم النووي المغناطيسي، الذي لا يتم تحديده بواسطة رقم الكم المغزلي إلا أنه يعتمد على التركيب النووي. ويمكن زيادة الفواصل بين مستويات الطاقة لعزم مغناطيسي نوعي محدد بزيادة المجال المطبق، ويسهل ذلك قياس فاصل الطاقة. كما يحسن الفصل الإظهار التبايني. وبالتالي فإن التطور المتتالي في مجال التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي أصبح متصلًا - ومحدودًا - بقدرتنا على إنتاج مجالات مغناطيسية عالية جداً، ومتجانسة تماماً. ويستفيد أداء الرنين النووي المغناطيسي اليوم من دمج المغناطيسيات فائقة التوصيل لإنتاج مجالات مغناطيسية تصل قيمتها إلى عشرات الآلاف من الجولسات (10-100 تسلا).



مستويات الطاقة للمغناطيسية النووية

في مجال مغناطيسي خارجي.



مغزل 1

فى حقبة الخمسينيات، قبل ظهور المغناطيسات فائقة التوصيل بزمان طويل، بدأ الفيزيائيون فى قياس الخواص المغناطيسية للنواة ليتمرفوا على تركيبها، ولقد كانت دقة الفيزيائيين عالية بدرجة كافية، حتى أنهم اكتشفوا - ببعض الفزع - أن التردد الرنينى المغناطيسى العكس لايعتمد فقط على الخواص المغناطيسية للنواة بل أيضا على البيئة الكيميائية التى وجدت بالقرب منها. وابتهج الكيميائيون بالرغم من ذلك، حيث أنهم رلوا هذه الطريقة كمجس جديد للتركيب الجزيئى ليكمل الطرق المتطورة سريعا لتحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء. واستجاب مطورو الأجهزة بسرعة للفرص العديدة التى ظهرت للتطبيق فى الكيمياء. وعلق الفاع أكثر الأحلام بهرجة، فالرنين النووى المغناطيسى هو بالتأكيد أحد أهم الأدوات لتشخيصية المستخدمة اليوم من قبل الكيميائيين. ولقد كان له تأثير خطير فى مجالات متباينة مثل الكيمياء التخليقية، وكيمياء المتبلورات، وميكانيكة الكمياء، والكيمياء الحيوية، والكيمياء الطبية، وحتى التشخيص الاكلينيكي [السريري]. وعلى سبيل المثال، فإنا نستطيع الآن أن نميز الجيران الكيميائية لأخرة الهيدروجين فى جزيئات معقدة مثل مقاطع من الحمض النووى دنا DNA.

الرنين النووى المغناطيسى الخاص بالمحلول

Solution NMR

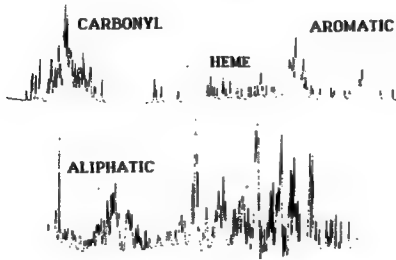
لقد تضمنت أغلب تطبيقات الكيميائية للرنين النووى المغناطيسى حتى الآن عينات محاليل سائلة، وسبب ذلك أن الاختلافات فى البيئة الكيميائية يتم كشفها بحدة نظرا للتوزيع المتساوى لتأثيرات حركات العشوائية فى الحالة السائلة. ولقد تم تقييد الأداء نظرا لضرورة تجانس المجالات المغناطيسية العالية المطلوبة، ولتى تقيد أيضا حجم العينة، والحساسية فى القياس. وخلال عدى الستينيات والسبعينيات سمحت التطورات التقنية (بما فيها المغناطيسات فوق الموصلة) بزيادات مطردة فى شدة المجال المغناطيسى وتجانسه. ويوجد الآن فيض من التطورات الجديدة فى العوامل الأخرى - شاملة طرق تحويل فوريير، وطرق التفريق [الإظهار التباينى] العالى للحالة الجلمدة، وقياسات نبضية متنوعة - تفتح آبعادا جديدة للرنين النووى المغناطيسى.

تحويل فوريير للرنين النووى المغناطيسى

Fourier Transform NMR (FT NMR)

تجعل الكمبيوترات الحديثة من الممكن تسجيل البيانات باستمرار لفترة من الزمن، ثم تقوم بحدث تحويل المعلومات المتراكمة إلى طيف ترددى (انظر الفصل الخامس - أ: الكمبيوترات). ولقد تم تطبيق طريقة تحويل فوريير لأول مرة للرنين النووى المغناطيسى فى عام ١٩٦٦ نظرا لما تجلبه من أداء أحسن. وتستخدم الآن

لعلها كل الأجهزة البحثية التجارية تحويل فورير، فهي تسمح - على سبيل المثال - باكتشاف الجزيئات الموسومة بنظائر ^{13}C [ذرة الكربون 13] في مركب عضوي على أساس وجود ^{13}C في الطبيعة (توجد ذرة كربون 13 ، ^{12}C ، واحدة من بين كل مائة ذرة كربون). وفي نفس الوقت، فإن التقدم في تقنيات المقتطيسات فائقة التوصيل قد رفع شدة المجال المغناطيسي ثلاثة أضعاف تقريبا (من ٥ تسلا في عام ١٩٦٦ إلى ما بين ١٢ - ١٤ تسلا في عام ١٩٧٩). وقد أمدنا هذان التقدمان معا بزيادة قدرها مائة ضعف في الحساسية، وعشرة أضعاف في الإظهار التبايني. ويستطيع الكيميائيون الآن التحقق من مواقع البروتونات في التركيب الجزيئي لدواء ل- دوبا L-dopa المضاد لمرض باركنسون [الشلال العائشي]، بعينة قليلة لدرجة تصل إلى ما بين ٥ - ١٠ (خمس إلى عشرة) ملليجراما. ويمكن دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي لجزيئات معقدة مثل الانسولين والهيوجلوبين غير الطبيعي (مثل الخلايا المنجلية). وتعتبر مثل هذه الأجهزة ضرورية الآن لإجراء البحوث على جميع المستحضرات الصيدلانية الجديدة، والأدوية المبتكرة المضادة للسرطان، والهرمونات، ونواتج تفتيت الحمض النووي دنا DNA المدمج.



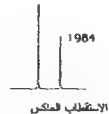
الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C للميتوكروم C عند ٥٠٠ ميجاهرتز في عام ١٩٨٤ (لم يكن ممكنا في ١٩٦٩)

الرنين النووي المغناطيسي للحالة الجامدة

Solid State NMR

في نهاية حقبة الستينيات، تم تقديم عدد متتووع من تجارب الرنين النووي المغناطيسي النبضي، مما أدى إلى شحذ الاهتمام للحصول على طيف رنين نووي مغناطيسي عالي الإظهار التبايني للجوامد، على الرغم من حقيقة أن الجزيئات في الجوامد ثابتة في مواقعها، مما يقتضيها تكثيرات التوزيع المتساوي للحركة الجزيئية الحادث في السائل. وتم في البداية دراسة الأتوية الوعيرة والحاصلة (^{19}F , ^1H) بإظهار تبايني يقترب من جزء من المليون. وبعد ذلك في الفترة من عام ١٩٧٢ - ١٩٧٥، استحدثت طرق يتم فيها تدوير الأتوية الحولية للمينة بسرعة حول محور مائل بالنسبة للمجال المغناطيسي. حينئذ يرى جهاز القياس الطيفي تشويشاً، هو متوسط لطيف الرنين النووي المغناطيسي لكل الزوايا التي تتحرك فيها المينة للدائرة. ويتم حساب تأثير التشويش كميًا بواسطة دالة للمتوسطات ($\cos^2\theta$) حيث أن θ هي زاوية الميل. فإذا تم تثبيت زاوية الميل لتصبح 54.7° درجة، فإن دالة المتوسط ($1/3(\cos^2 54.7^\circ + 1)$) تصبح صفراً، وتسمى هذه الزاوية "الزاوية السحرية". ويمكننا لطيف الرنين النووي المغناطيسي للعينات الجامدة والتي تم تدويرها عند هذه الزاوية المحررة بتوضيح للتبنيات مغلوب لتلك المتاحة من السائل. ويمكن اليوم دراسة كل من الجوامد العضوية، وغير العضوية، عند إظهار تبايني يبلغ 10^4 جزء (جزء من مائة جزء) من المليون. ولتطبيقات المبتكرة التي تم عملها للمينات غير العضوية تشمل مشاهدات للكاتيونات المتكون عند تصادم النيوترون، والذي توجد فيه ذرات السيليكون في مواقع بلورية غير عالية سداسية الإحداثيات. ويمكن فحص التركيب في المطاط، وفلاستيك، والورق، والقحم، والخشب، وأنسباء الموصلات، والسيراميك عالي التقنية في مدى حراري واسع من أربعة كلفن إلى خمسمائة كلفن.

ADAMANTANE



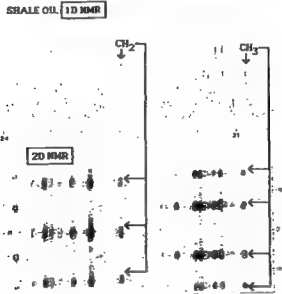
والدوران بالزاوية السحرية

في الرنين النووي المغناطيسي الأتباء تتحسن

الرنين النووي المقطبي ثنائي الأبعاد

Two-Dimensional NMR

لقد أصبح الآن ممكناً - باستخدام تقنيات الإشارة بنبضات ترددات الراديو المضبوط زمنها بمهارة - أن نلاحظ انتقالات كمية متعددة، وأن نسجل لطيف الرنين النووي المقطبي في "بطين". وتظهر مثل هذه الأطياف [الثلاثية الأبعاد] 2D كخرائط كتثورية تنتشر فيها الأنواع المختلفة من التداخلات رتبنا على طول محورين. وبالإضافة إلى الإزاحات الترددية المميزة التي تسببها الذرات المجاورة مباشرة (أي التي نستطيع بواسطتها أن نميز بين مجموعات CH_2 ومجموعات CH_3)، فإن البعد الجديد يكشف تداخلات على مسافات أبعد. وبالتالي فإنه يمكن تحديد معلومات حول الأشكال الجزيئية للجزيئات المعقدة، حتى ولو لم يكن ممكناً الحصول على بلورات أحادية (حيث لا يمكن استخدام طرق الأشعة السينية). ويعتبر ذلك أساساً جديداً للجزيئات البيولوجية، لأنها تعطي طريقاً سهلاً للحصول على معلومات عن الهيئة البنيوية تحت ظروف قريبة من الظروف الحية التي تؤدي فيها الجزيئات البيولوجية وظائفها فعلياً.



الرنين النووي المقطبي ثنائي الأبعاد - لآلة الكربون ١٣ يعطي معلومات أكثر عن الجزيئات المعقدة

التصوير imaging

في عام ١٩٧٣ صدر تقرير من الكيميائيين حول الإظهار التبايني الفراغي بواسطة الرنين النووي المقطبي. واليوم توجد أجهزة قادرة على إجراء "مسح" في أبعاد ثلاثة للإزاحات الكيميائية، والتركيزات

النوعية، لأجسام كبيرة مثل إسمان مريض. وتظهر قدرات واعدة لمثل هذه الأجهزة القلحصة - المشابهة في بعض الأوجه لمواسم الأشعة السينية CT. لتشخيص أمراض قد تشمل تصلب الأنسجة العضوية المتعددة، وضمور العضلات، والأورام الخبيثة. ومن الأهمية بمكان، الإشارة إلى أن هذه الطريقة التشخيصية لا تتطلب جراحة أو طرق أخرى مجهدة. والزيادات اللاحقة في شدة المجال لا بد وأن تسمح بتصوير - على سبيل المثال - الزمن الحقيقي للقلب النابض. وفي تطبيق طبي وثيق الصلة - إلا أنه منهاك - تم وضع لولب قياس الرنين النووي المغناطيسي جراحيا حول أعضاء حيوية كاملة بينما هي في موقعها في الحيوانات وتؤدي وظلتها. ولقد استخدم ذلك لدراسة الأيض [التمثيل الغذائي] بواسطة قياس أطراف الرنين النووي المغناطيسي على الإظهار التبايني التوموغراف، والكربون، والصوديوم في الأعضاء أثناء تلبية عملها. وهذه الاستخدامات المشهودة للرنين النووي المغناطيسي تضمن أمانا إمكانية دراسة كيمياء لمنظومة حية حقا.

أداء الرنين النووي المغناطيسي، وتوافره، وتكلفته

NMR Performance, Availability and Costs

يعتمد الإظهار التبايني والحساسية لجهاز الرنين النووي المغناطيسي على التفاعل بين شدة المجال المغناطيسي، وحجم العينة، وتجانس المجال فوق هذا الحجم من العينة. وحيث أن الكيمائيين يتعاملون مع جزيئات معقدة أكثر وأكثر، فإن الإظهار التبايني الأحسن يدفع القدرات البحثية بمجرد أن يصبح ممكنا تقنيا. ويمكن رؤية ذلك في الزيادة المطردة في المجالات المغناطيسية المتاحة في أجهزة الرنين النووي المغناطيسي التجارية (كما يعبر عنها بتردد الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ويعطى عادة بالميجاهرتز MHz). وفي خلال الأعوام الخمسة والعشرين الماضية، زاد أقصى مجال متوفر بمعامل يقرب من واحد ونصف لكل خمس سنوات أو نحوها. وللأسف فإن الأداء الأعلى الناتج - مغرونا بتحسينات أخرى - قد رفع التكلفة لسيا، وأثر بالتالي على متاحة الأجهزة الأكفأ أداء. ومن ثم فقد ارتفع ثمن أجهزة الرنين النووي المغناطيسي التجارية من حوالي خمسة وثلاثين ألف دولار في عام ١٩٥٥ إلى ثمانمائة وخمسين ألف دولار في عام ١٩٨٥، وهي نسبة مئوية سنوية أعلى قليلا من معدل التضخم.

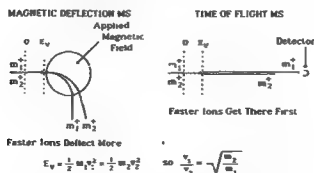
إن الأهمية الخطيرة لأحدث ما تم للتوصل إليه من تجهيزات الرنين النووي المغناطيسي تنعكس في المبيعات السنوية لأجهزة الرنين النووي المغناطيسي التي بلغت - في عام ١٩٨٤ - رقما كليا نحو مائة مليون دولار. كما بلغت قوة أكثر أجهزة الرنين النووي المغناطيسي تقديما خمسمائة ميجاهرتز MHz، وتم إنتاج ما يقرب من سبعين من هذه الأجهزة على مستوى العالم، يوجد أغنيها في المعامل الصناعية بالولايات المتحدة الأمريكية، كما يوجد عدد منها في أوروبا واليابان والإتحاد السوفييتي، بينما هناك نحو سبعة عشر منها

موضوعة في مؤسسة أكاديمية أمريكية. وسوف تسمح تقنية المخططات حالياً بالإنتاج التجارى لأجهزة متمثلة بمجاهرترا بتكلفة تقرب من ثمانمائة وخمسين ألف دولار. وتوجد في الأفق أجهزة سبعة وخمسين مجاهرتز بتكلفة متوقعة نحو مليون ونصف مليون دولار للجهاز.

ولقد أحدثت تطبيقات الرنين النووي المغناطيسى بواسطة الكيميائيين ثورة في كثير من فروع الكيمياء، ولها تأثيرات هائلة في مجالات البحوث المتلخمة لها - في الكيمياء الحيوية، وبحوث المواد، والجيوكيمياء، والنبات، والسيولوجيا، والعلوم الطبية. وبالتالي فبينما تكون تكلفة أجهزة الرنين النووي المغناطيسى مرتفعة، فإن العائدات المحتملة عظيمة جدا لدرجة أننا لا نستطيع أن نغفل عنها.

قياس طيف الكتلة (Mass Spectrometry (MS

في مطياف الكتلة، يتحول الجزيء محل الاهتمام إلى أيون غازي، ويتم تعجيل الأيون [إكساب الأيون عجلة تزايدية] إلى طاقة حركية مطومة باستخدام مجال كهربى. ويمكن عندئذ قياس كتلته بواسطة تقب إما مساره المنحني من خلال مجال مغناطيسى معلوم، أو زمن طيراته خلال مسافة محددة حتى يصل للكشاف. وتسبب الخطوة الأولى - وهى إنتاج الأيونات الجزيئية - تفتت بعض الجزيئات، وتعطى جميعا من الأيونات التى يتم تحديد كتلتها بالوحدات التركيبية في الجزيء الأسمى. وبالتالي فإن الخبرة تؤدى بنا إلى أن نتوقع أن طيف الكتلة لمركب CF_3-CH_3 سوف يتضمن نبضة كتلة رئيسية عند ٨٤ تسببها الأيونات الأساسية CF_3^+ - CH_3^+ ولكن نتوقع أيضا نبضة مميزة عند كتلة ٦٩ نظرا لوجود $(CF_3)^+$ ، ولخرى عند ١٥ ترجع إلى CH_3^+ . وبالتالي فإن طيف الكتلة يعطى معلومات تتجاوز كثيرا مجرد الوزن الجزيئى للجزيء الأسمى. وبالإضافة إلى ذلك، فإن مطياف الكتلة يمكن مزوجه بوسائل [تحليلية] أخرى - مثل تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء، أو التقدير الكروموجرافى الغازى - ليضيف الكثير إلى مدلول طيف الكتلة. ولقد تمت مناقشة طرق المزوجة هذى في الفصل الرابع - ج. كأحد أجزاء الكيمياء التحليلية.



عند جهود معجلة ثابتة تكسب الكتل المختلفة سرعات مختلفة

القبالية للتطبيق Applicability

يشعر بعض العلماء أن الفصل الكروماتوجرافي الغازي (انظر الفصل الخامس - ج) المقبوع بتحليل قيمسات طيف الكتلة، يسطى أفضل جهاز تحليلي للأغراض العامة للتعامل مع المخاليط المعقدة المتلفة بالتطبيقات الكيميائية، والبيولوجية، والجيوكيميائية، والبيئية، ومعامل تحليل الجريمة. إلا أن هذا الاستخدم التحليلي كان مقصوراً - حتى وقت قريب - على مركبات تتبخّر عند درجات حرارة تقع في نطاق ثباتها الحراري. والآن - على مدى العقد الماضي - فإن تطبيقات تحليل طيف الكتلة تنفع بسرعة بسبب سلسلة من الطرق ذات الصلة تم تطويرها حديثاً وتستخدم تصالعات الأيون، والكتل المتفاعلة، والتصالع الفوتوني لتك امتزاز الأيونات من العينات الجلمدة (انظر جدول ٥ - ب - ١). وتريد هذه الطرق بشكل كبير من مدى الوزن الجزيني لقياس طيف الكتلة. ولقد أعطى فك إمتزاز البلازما - بواسطة التصالع مع الأجزاء المنشطرة من نظير الكاليفورنيوم ^{252}Cf المشع - أيونات جزئية ذات وزن جزيني ثلاثة وعشرين ألفاً من البولي بيبتيد تريسين، بينما أعطى التصالع الغازي السريع (Fast Atom Bombardment (FAB معلومات تركيبية مكثفة عن جليكوبروتين ذي وزن جزيني حوالي خمسة عشر ألفاً. ولقد أفتجت عمليات فك الإمتزاز بالليزر، والمجال، أيونات جزئية في طيف الكم موضحة توزيع الأوايجمرات لأجزاء من الحمض النووي دنا DNA. ويمكن الآن قياس أوزان جزئية قيمتها عشرين ألفاً. ولقد أصبح الإظهار القبايلي لكتلة جزء واحد في مائة وخمسين ألفاً جزء ممكناً في الأجهزة التجارية. ومن الجقز تحقيق قدرة إظهار قبليتي أعلى بمقدار يتراوح ما بين خمسة إلى عشرة أضعاف بطريقة تحويل لوريير للأيونات التي لها وزن قليل نسبياً. ويمكن أن يكون الإظهار القبايلي العالي جداً مفيداً للتمييز بين ذرة ديوتيريوم واحدة وذرتي هيدروجين (سبعة أجزاء من عشرة آلاف)، أو بين ذرة ^{13}C وأخرى ^{12}C مضافاً إليها ذرة هيدروجين (ثلاثة أجزاء من عشرة آلاف). ويصبح ذلك مهماً جداً حين نقوم بتفسير طيف الكتلة لجزئيه كبير، لأن كلا من الديوتيريوم، والكربون ^{13}C ، موجودان في الطبيعة. ولنعتر - على سبيل المثال - أن الوزن الجزيني القريب من ٩٠٠ يتضمن ٦٠ ذرة كربون أو أكثر. وبالنسبة لهذا الجزئيه فإن الكربون ^{13}C الموجود في الطبيعة (١ ر في المائة) يكون كافياً لدرجة أن نحو نصف الجزيئات ستحتوي على الأقل على ذرة كربون - ^{13}C واحدة.

جدول (٥ - ب - ١) طرق فك الإمتزاز التآني بتحليل المواد التي لها وزن جزيلى عال

فك الإمتزاز بالمجال Field Desorption FD توضع العينات على سلك دقيق مغشى بالكربون ومعرض

لحرارة ومجال كهربى عال. متوافرة تجاريا. بها أخطاء إلى حد ما، إلا أنها تستخدم بطريقة منتجة.

فك الإمتزاز بالبلازما Plasma Desorption PD العينات الموضوعة على رقائق معدنية رفيعة يتم طرقها

بأجزاء نواتج تقسم لها طاقة عالية من الكاليفورنيوم المشع (252Cf) أو أيونات من معجل. غير متوافرة تجاريا.

قياس طيف كتلة الأيون الثانوى Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) يتم طرق العينات الصلبة

بالكثرونات طاقتها كيلو فولت. ويتم استخدام قياس الكترونات منخفض لقياس طيف كتلة الأيون الثانوى الجزيئى، ويستخدم القياس العالى للتحاليل غير العضوية وعمل صورة عيقة. متوافر تجاريا.

التأين الكهرو ديناميكى Electrohydrodynamic Ionization (EHMS) يتم إذابة العينات فى مذيب

جليسرول - الكتروليتى، يحدث فك الإمتزاز من المحلول تحت مجالات كهربية عالية وبدون تسخين. ولا يوجد تقنيات جزيئى تقريبا! غير متوافر تجاريا.

فك الإمتزاز بالليزر Laser Desorption LD يمكن استخدام كل من تجارب الانعكاس، والنفاذ، ومختلف طرق

تحضير العينة. يميل نحو التحلل الحرارى. متوافر تجاريا مع تحليل زمن طيران الكتلة.

فك الإمتزاز الحرارى Thermal Desorption TD توضع العينة على طرف مجس يتم تسخينه ليفك إمتزاز

الأيونات (لا يستخدم فيل تآين). مفيد للتحليل غير العضوى. طبق حديثا للأحماض العضوية.

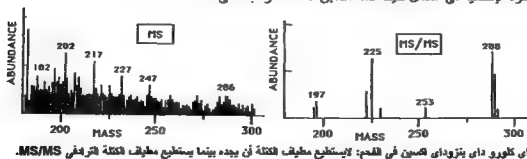
الصدمة بالذرات السريعة Fast Atom Bombardment FAB يتم طرق العينات فى محلول (عادة جليسرول)

بذرات طاقتها كيلوفولت. والقياس أعلى مما هو فى طيف كتلة الأيون الثانوى SIMS. لها قلبية واسعة للتطبيق فى العينات البيولوجية، بما فيها الصيدلية. متوافرة تجاريا.

وبين اتساع استخدام طيف الكتلة من معرفة حقيقة أنه يتم شراء أجهزة بنحو مائتي مليون دولار كل عام. وهناك عدة آلاف من الأشخاص في الولايات المتحدة الأمريكية مشغولون باستخدامها طوال الوقت، أكثر من نصف العدد الذي كان موظفاً في نفس المجال منذ ١٥ عاماً مضت. وتقوم الصناعات الكيميائية، والنووية، والفيزياء، والصيدلانية، بالاستخدام المكثف لطيف الكتلة. ولقد دونت التنظيمات البيئية (وخاصة تلك التي تغطي المركبات العضوية في مولد المياه) حول قياسات طيف الكتلة. وتعتمد الطرق الراسخة، والمستخدمة على هذه التقنية لتحديد الزمن الجيولوجي والحفريات البيولوجية (القديمة). وتطبيقات البحوث في الكيمياء لأحضر لها، وتتراوح من التحليل النعني في الكيمياء التحليلية إلى اكتشاف الشعاع في جهاز الشعاع الحزمي.

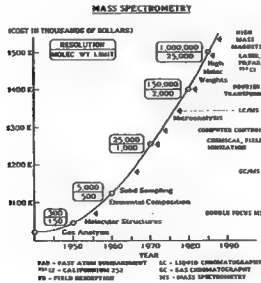
الحساسية والانتقائية Sensitivity and Selectivity

يمكن التعرف على عينة مجهولة باستخدام طيف الكتلة MS لمقدار ضئيل مثل ١٠-١٠٠ جرام (١٠٠ بيكوجرام)، بينما يمكن اكتشاف مركب محدد له شكل تقني مطور في كمية تبلغ ضالتها ١٠-١٢ جرام (١٠٠ فمتوجرام). وكمثال مذهب، فإنه يمكن تتبع مسار جرعة مقدارها ٠.١ ملليجرام لكل كيلو جرام من وزن الجسم من Δ^9 -تتراهيدروكانابينول 9-tetrahydrocannabinol Δ (مخدر قوى من الماريوانا) في بلازما الدم لمدة تزيد عن أسبوع - حتى يصل إلى مستوى ١٠-١١ جراما لكل ميلتر - باستخدام الكروماتوجرافيا الغازية بالاشتراك مع مطياف الكتلة التردفي. وتظهر أمد الأمثلة لخصوصية هذه الطرق، في اختيار بسيط لطيف الكتلة لعينة دم تحتوي على كمية بسيطة من ترائى كلورو داي بنزوداي أوكسين، حيث يمكن للتداخل الناتج عن المركبات المشابهة المتينة العديدة في العينة (تشويش كيميائي) أن يخفى تملها وجود الجزئية الضار. إلا أن الكتلة الرئيسية من المركب المرغوب (ومقدارها ٢٨٨) يمكن استخلاصها من هذه الخلفية في جهاز مطياف كتلة تردفي MS/MS حيث يستخدم فيه مطيافان للكتلة على التوالي. وتمتلى هذه الخطوة الإضافية في الفصل طيف كتلة مطابق أساسا للمركب النقي.



التكاليف Costs

لقد ارتفعت التكاليف لأجهزة مطياف الكتلة - تماما مثل أجهزة الرنين النووي المغناطيسي NMR - في خلال العقود القليلة الماضية بشكل أسي، ولكن - مرة ثانية - فإن هذه التكاليف المرتفعة تحمل معها زيادة هائلة في القدرة - فعلى سبيل المثال، في عام ١٩٥٠، كانت أحسن الأجهزة المتوفرة - في مقابل أربعين ألف دولار لها قوة إظهار تبايني تصل إلى ما يقرب من جزء من ثلاثمائة جزء، ويمكن استخدامها لأوزان جزيئية تصل إلى مائة وخمسين. ولو افترضنا تضخما ماليا متوسطا في خلال فترة ثلاثين عاما، فإن نفس الجهاز سوف يتكلف مائتين وثلاثين ألف دولار في عام ١٩٨٠، إلا أن أحسن الأجهزة المتوفرة في نفس العام كانت تتكلف حوالي أربعمئة ألف دولار، أي أقل من ضعف المبلغ المذكور إلا أن الإظهار - التبايني زيد بمقدار خمسمئة ضعفا (يصل إلى مائة وخمسين ألفا). وفي نفس الوقت، فإن حد للكتلة قد ارتفع إلى أكثر من عشرة أضعاف (إلى ألفين). وإلى جانب هذه التحسينات في الأداء، فقد زادت سرعات المعسج بشكل كبير، ولجريت معالجة البيانات بكمبيوترات مبنية داخليا. ومرة ثانية - كما هو الحال للرنين النووي المغناطيسي NMR - فإنه لا يمكن لمعمل بحوث (أكاديمي أو صناعي) من الطراز الأول أن يعمل بدون أجهزة حديثة من هذا النوع.



زيادة القدرة -

زيادة الأهمية -

زيادة التكلفة.

X-Ray Diffraction

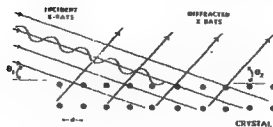
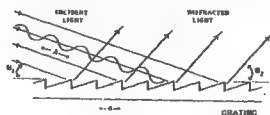
تشتت الأشعة السينية

يهتم التركيب الجزيئي بأطوال الروابط، والزوايا بين الروابط، والموضع الفراغي للذرات في المادة. وتوضح معرفة هذا الترتيب الخواص الكيميائية والفيزيائية للمواد، وتشير إلى آليات التفاعل كما نتعرف على

مركبات جديدة. وتقدم طرق تشتت الأشعة السينية - في الوقت الحاضر - أقوى طريقة لمعرفة التركيبات الجزيئية لأي مادة يمكن الحصول عليها في شكل بلوري.

فحين يسقط الضوء على مرآة خدشت عليها خطوط منتظمة على أبعاد متساوية (محزوز الحيود)، فإن المرآة لا تزال تعكس الضوء. إلا أن شيئاً ما يحدث حينما يكون الطول الموجي λ للضوء بنفس القدر مثل المسافة الفاصلة، d ، بين خطوط المرآة. وحينئذ يتضمن شكل الانعكاس مناطق مضينة عند زوايا خاصة يمكن تحديدها بالنسبة λ إلى d . ويسمى هذا الشكل 'مخطط للتشتت'، وهو يتكون من تداخلات بناءة وهدامة بين موجات الضوء، تشبه تلك التي تحدث حين تتحد موجتان مقيتان. وإذا تم التعرف على الفاصل بين الخطوط d ، فإن الطول الموجي λ للضوء يمكن تحديده بقياس الزوايا التي توجد عندها المجالات المضينة للمخطط التشتت.

والأشعة السينية هي عبارة عن أشعة ضوئية، مثل الضوء المرئي، إلا أن العين البشرية لا تستطيع رؤيتها، حيث يبلغ طولها الموجي بضعة أنجسترومات (أقط (الضوء الأخضر له طول موجي ٥٠٠ مره (خمسة آلاف وخمسمائة) أنجستروما - بينما يبلغ طول الأشعة السينية نحو أنجسترومين. ولا توجد أي ورشة تشغيل ميكانيكية تستطيع أن تخدش مرآة بخطوط متباعدة بعدة أنجسترومات فقط لتصنع محزوز الحيود للأشعة السينية، إلا أن الطبيعة تمدنا بمحزوز حيود ممتاز للأشعة السينية في شكل بلورات طبيعية. فالمسافة المنتظمة بين الذرات تقوم بعمل شبيه بمراكز تشتت منتظمة التباعد، وبالتالي فإن الأشعة السينية تتشتت بواسطة البلورة. وفي هذه الحالة فإننا نعرف الطول الموجي للأشعة السينية، وبالتالي فإننا نستخدم الزوايا التي تظهر عندها مناطق مضينة (مثل ظهورها على لوح فوتوغرافي) لتحديد الأبعاد الذرية.



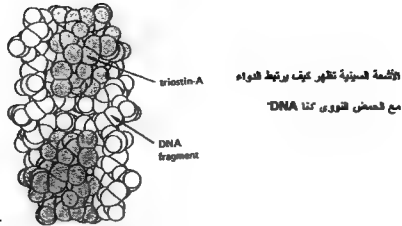
البلورات مثل محزوز الحيود تشتت الضوء.

والبلورة المكونة من نوع واحد من الذرات الأحادية (مثل الفلز النقي) تبين نمطا تشتيا بسيطا، وتكون الفواصل بين الذرات منتظمة أيضا في بلورة جزيئية، مثل النفثالين الصلب $C_{10}H_8$ إلا أنه توجد الآن عدة أنواع من الفواصل [الأبعاد] والتي تساهم في صنع الشكل التشتتي. أولا هناك الفاصل بين مركز جزيئات النفثالين $C_{10}H_8$ المتجاورة. وبالإضافة إلى ذلك، فهناك أيضا الفواصل المحددة بأطوال روابط الكربون - كربون، والكربون - هيدروجين الثابتة، وزوايا الرابطة الجزيئية. ويصبح الشكل التشتتي أكثر تعقيدا الآن. إلا أنه يمكن على الرغم من ذلك - باستخدام الأجهزة الدقيقة والكمبيوترات الحديثة - استخلاص التركيب الجزيئي الكامل من هذه الأشكال. ولو حصلنا على بلورة مثالية من المادة النقية، فإن هذا النوع من التحليل يمكن استخدامه سواء اكتفت البلورة من مادة غير عضوية، أو عضوية فلزية، أو عضوية، أو فلز، أو معدن، أو جزيء كبير له أصل بيولوجي. ويكشف النمط التشتتي للأشعة السينية عن أي الذرات متصلة ببعضها بعضا، كما يكشف عن أطوال الروابط وزوايا الروابط والهندسة الجزيئية. بل يشير أيضا إلى كيفية تحرك الذرات، وكيف تتوزع الشحنات بينها! لقد أضحت الصورة قريبة كما لو كنا نستطيع "رؤية" الذرات في داخل الجزيء.

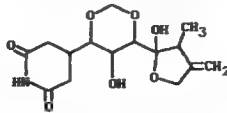
تطبيقات Applications

لقد أصبحت طريقة تشتت الأشعة السينية جزءا تكميليا أساسيا في التخليقات غير العضوية، والعضوية، والعضوية. وحينما يمكن تنمية بلورة من مادة مجهولة، فإن تحيين التركيب باستخدام الأشعة السينية يمكن أن يكشف النقاب عن هوية الجزيء، وتركيبه، وهيبته البنوية. وفي وجود الطرق الآلية لتفسير البيانات بالكمبيوتر، فإن التعييد الجزيئي لم يعد يشكل عائقا كبيرا. وفي الحقيقة، فإن ضرورة توفر المادة في شكل بلورة أحادية [مفردة] يشكل أحد أهم العوائق الرئيسية لمدى إمكانية التطبيق لهذه الطريقة الفعالة. وحين يمكن الحصول على بلورات أحادية فإنه يمكن فحص أكثر الجزيئات البيولوجية تعقيدا.

وعلى سبيل المثال، فإن تحليل التركيب بالأشعة السينية قد أصبح أداة حيوية لفهم الآليات المحددة لطريقة عمل الدواء. وتعطى هذه الدراسات على الحوامل الجزيئية، والمثبطات، والمضادات الحيوية، معلومات عن الهندسة الخاصة للموقع المتقبل، وهي خطوة أولى نحو تصميم الدواء. وأحد الأمثلة هو التحديد الحديث للأسلوب الذي يقوم به الدواء الفالاج - تريوستين A - بالدماق نفسه على قطعة من الحمض النووي DNA.



وحيث تظهر خواص بيولوجية مفيدة لمنتج طبيعي، فإنه يجب معرفة السمية الجزيئية قبل تحقيق أى تقدم نحو التخليق الكيميائي. وإذا أمكن بلورة المادة القابلة، فإن الأشعة السينية تستطيع أن تمهد لهذه المعلومات الضرورية. وتمتد الأمثلة التي ذكرت من قبل في الفصل الثالث - أ - من فرمولات الحشرات للتحكم في المبيدات في الزراعة والغابات، إلى هرمونات النمو لزيادة إنتاج الغذاء، والطف، والكتلة الحيوية. وبطريقة مشابهة، فإن تركيبات التوكسينات من الضفادع الاستوائية السامة، والحياة البحرية السامة، وعيش الغراب السام، قد دفعت الدراسات حول المرسلات العصبية، وانتقال الأيون، والعوامل المضادة للسرطان. ولقد وجد حديثاً أن بذور *سيسبانيدا براموندى* - وهي شجيرة معمرة تنمو في الحقول المبللة على طول السهول الساحلية من فلوريدا إلى تكساس [بالأمريكا] - تفرز مركباً من المحتمل أن يكون مضاداً للسرطان. ولقد وجد أن تركيز أكثر المركبات - الموجودة في البذور - فاعلية يصل إلى نصف جزء في المليون، ولذلك فإن ألف رطل من البذور أعطت كميات بالمليجرام فقط، ولقد تم تحديد تركيب هذا الجزيء، المسمى سيسباناميد *sesbanimide*، بواسطة تشتت الأشعة السينية لبلورة تزن عشرة ميكروجرامات فقط.



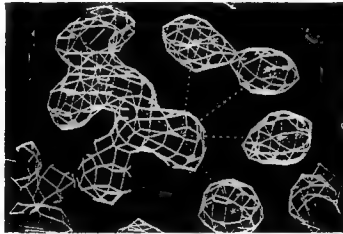
سيسباناميد عقار مضاد للسرطان؟

تحليل بالأشعة السينية لعشرة ميكروجرامات فقط

ولقد أظهر هذا التحليل تركيباً جديداً مبتكراً ثلاثي الحلقة لم يكن معروفاً من قبل في الطبيعة أو بين المركبات العضوية التخليقية. وبهذه المعارف بدأ الكيميائيون التخليقيون في اختراع أساليب تخليقية لعمل السيبتاميد والمركبات الوثيقة الصلة به.

الرسومات الجزيئية Molecular Graphics

لقد استخدمت - لبعض الوقت - برامج الرسومات البيانية المعدة بالكمبيوتر في صنع النماذج [المنمجة أو التتميط] وضبط التراكيب طبقاً لخرائط الكثافة الإلكترونية للجزيئات المستنبطة من الأشعة السينية . ولقد ظهرت في السنوات القليلة الماضية، على أية حال، تطورات جديدة أدت إلى زيادة كبيرة في القدرة على تصوير الترتيبات الجزيئية المعقدة. ولقد أصبحت وحدات رسومات الكمبيوتر الآلية متاحة حديثاً، وتعرض التركيب الجزيئي في ثلاثة أبعاد، مع القدرة على تدوير الجزيء ببطء، وإظهار المكونات الجزيئية محل الاهتمام بالألوان. وتستطيع حتى العين غير المدربة، أن تشعر بالعلاقات الفراغية ثلاثية الأبعاد، والتي كان يمكن أن تمر دون ملاحظتها بدون هذه المميزات التجهيزية. وحيث أن هذه القدرات أصبحت متوافرة بشكل أكثر انتشاراً، فمن المؤكد أنه سينظر إليها بوصفها أداة تحليلية أساسية لربط التركيب الجزيئي بالوظيفة الجزيئية، خاصة بالنسبة للجزيئات البيولوجية.



تظهر رسومات الكمبيوتر للتركيب الجزيئية في الأبعاد الثلاثة

التشتت النيوتروني Neutron Diffraction

يُعتبر تشتت النيوترونات مكملاً لتشتت الأشعة السينية وله استخدام هام بالنسبة للكمياء التركيبية. النيوترونات - بسرعتها عند درجة حرارة الغرفة - لها أطوال موجية يمكن مقارنتها بالمسافات بين الذرات في التركيبات البلورية. ولذلك فحين يتم تفرعها من المواد البلورية، فإنها تعطي أنماطاً تشتتية. وحتى تصبح عمليين، فإننا نحتاج إلى أشعة نيوترونية عالية الشدة، يمكن الحصول عليها فقط من مفاعلات نووية. وإذا وجدت على أية حال، فهناك ميزتان تتفرد بهما النيوترونات على الأشعة السينية؛ الأولى أن شدة تشتتها من البروتونات يمكن مقارنتها بتلك الناتجة عن الأنوية الأثقل، وبالتالي فإن تشتت النيوترون يعطي معلومات أكثر دقة عن مواقع وترابط ذرات الهيدروجين. والثانية أن النيوترون له عزم مغناطيسي، وبالتالي فإن التفرق النيوتروني يمكن استخدامه لدراسة التراكيب المغناطيسية.

تطبيقات Applications

لقد كان من بين إنجازات بحوث تشتت النيوترون في العقد الماضي تحديد تراكيب الموصلات الفائقة المغناطيسية، وتحديد التنظيمات الفراغية لتجمعات الجزيئات الكبيرة مثل الريبوسومات، وكذلك مواقع ذرات الهيدروجين في الروابط الهيدروجينية التي تحدد تراكيب البروتينات.

الرنين الإلكتروني المغزلي Electron Spin Resonance

تحتوي أغلب الجزيئات على عدد زوجي من الإلكترونات التي تظهر في شكل أزواج ذات دوران مغزلي معاكس. إلا أن حدوث تفاعل يتم فيه انتقال إلكترون يستطيع أن يخلق أصنافاً بها إلكترون غير متزوج (مثل الجذور الحرة والجذور الأيونية). وتسمى الإلكترونات غير المزدوجة خواصاً مغناطيسية للجزيء، فهي التي تسمح بالكشفه وتشخيصه بواسطة طريقة الرنين الإلكتروني المغزلي ESR. وتتكون أجهزة الرنين الإلكتروني المغزلي من مغناطيسات قوية، وأجهزة موجات قصيرة ميكرو (تعتمد أساساً على تقنيات الرادار)، وأجهزة إلكترونية حساسة، بالإضافة إلى كمبيوتر مكرس عادة للجهاز.

تطبيقات Applications

على الرغم من أن الجزيئات ذات الإلكترونات غير المزدوجة تكون فعالة في الأغلب، فإن لها أهمية في العديد من العمليات الكيميائية والبيولوجية؛ عادة كوسطاء إنتقالية. وعلى سبيل المثال، تصدر إشارات رنين إلكتروني مغزلي من المواد المخلفة ضوئياً عند تشعيبها. وتنشأ هذه الإشارات من وقائع انتقال إلكترون أولية

نشطت بواسطة امتصاص الضوء بالمجففات المنخلقة ضوئياً، وقد كانت دراستها هامة في فهم آليات التخليق الضوئي. وتنتج الجذور العضوية والجذور الأيونية طيفاً فريداً للرنين الإلكتروني المغزلي يسمح بالتحرف عليها. وبالإضافة إلى ذلك، فإن شكل الطيف يعطى معلومات عن توزيع الكثافة الإلكترونية في الجزيء.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

- "Fourier-Transform Mass Spec Joins Analytical Repertoire" by S.C. Stinson (C. & E.N. staff), vol. 63, pp. 18-19, Mar. 18, 1985.
- "Modern NMR Spectroscopy" by L.W. Jelinski, vol. 62, pp. 26-40, Nov. 5, 1984.
- "Field Flow Fractionation Used to Separate DNA" (C. & E.N. staff), vol. 62, pp. 23-25, Apr. 30, 1984.
- "Potentiometric Electrode Aims to Measure Antibody Levels" by R.L. Rawls (C. & E.N. staff), vol. 62, pp. 32-33, Apr. 2, 1984.
- "Zero-Field NMR Advances Molecular Structure Determinations" by R.M. Baum (C. & E.N. staff), vol. 61, pp. 23-24, Dec. 12, 1983.
- "Multiple Quantum Technique Extends NMR" by R.M. Baum (C. & E.N. staff), vol. 61, pp. 30-31, Jan. 3, 1983.
- "Mass Spectrometry/Mass Spectrometry"

by R.G. Cooks and G.L. Glish, vol. 59, pp. 40-52, Nov. 30, 1981.

Science

- "The Use of NMR Spectroscopy for the Understanding of Disease" by G. Radda, vol. 233, pp. 640-645, Aug. 8, 1986.
- "Multiple Quantum NMR Spectroscopy" by M. Murowitz and A. Pines, vol. 233, pp. 525-531, Aug. 1, 1986.
- "Two Dimensional NMR Spectroscopy" by A. Box and L. Lerner, vol. 232, pp. 960-967, May 23, 1986.
- "The 1985 Nobel Prize in Chemistry" (for x-ray crystallography) by H.A. Hauptman and J. Karle, vol. 231, pp. 309-432, Jan. 24, 1986.
- "High Resolution NMR of Inorganic Solids" by E. Oldfield and R.J. Kilpatrick, vol. 288, pp. 1537-1543, Mar. 29, 1985.

سيس بلاتين : النوع القوي الصامت

Cisplatin - The Strong, Silent Type

السرطان مكر يتخفى بقلقه، ولا بد من محاربته، فهو يستحوذ بشكل ما على خاية ظلت تعمل بطريقة طبيعية لسنوات، ثم يعث بمركز التحكم فيها - النواة - ويجعلها تنتج خلايا سرطانية بمعدل ملفت للانتباه وغير صحي. ويبدو أن هذا العدو لا يمكن إيقافه. ولحسن الحظ فقد فتح العلماء بابا من أبواب الحرب على السرطان، عن طريق جزيء خجول، وغير معوق يسمى سيس بلاتين.

سيس بلاتين هو مجرد أحد أشكال مركب (البلاتين)؛ يسمى داي أمين داي كلوروالبلاتين. وبالرغم من اسمه الطويل إلا أنه جزيء بسيط بدرجة مذهلة، يتكون من مجموعتي أمونيا (NH_3) وذرتي كلور مربوطة بذرة بلاتين. ويلقى هذا المركب في شكلين (سيس وترانس)، وبشخصيتين مختلفتين جدا.

إن مركب سيس داي أمين داي كلوروالبلاتين، cis DDP، أو سيس بلاتين، هو الشكل الأكثر فعالية في محاربة السرطان، على الرغم من أن ترانس داي أمين داي كلوروالبلاتين، trans DDP، يبدو أنه يعمل بسلوك مشابه. ولقد كان مثيرا للبلبل في أول الأمر لماذا يكون أحد أشكال داي أمين داي كلوروالبلاتين DDP أكثر فعالية بشكل كبير جدا عن الآخر، بينما تبدو طريقة عملهما متشابهة جدا. السيس بلاتين له طريقة جيدة جدا في اختراق خطوط الأعداء دون اكتشافه، وعندئذ، وبمجرد أن يصبح داخل نواة الخلية، يعمل السيس بلاتين بطريقة سرية ليعوق تكاثر الخلية. ويعمل الترانس أساسا نفس الشيء، إلا أنه يقوم دقما بفضح نفسه قبل تكاثر الخلية، فيتم التعرف عليه وإزالته من النواة قبل إنجاز مهمته.

ولكن كيف يتم ذلك؟ حسنا، لقد ألقي البحث بعض الضوء على هذه القصة. فعلى ما يبدو أن كل من جزيئي داي أمين داي كلوروالبلاتين DDP يتم أخذهما بسهولة في الخلية ويرتبطان مسبقا مع حمض النووي دنا DNA ليكون ناتج إضافة مع الحمض النووي دنا DNA.

وفي الواقع يبدو أن بداية الحل يكمن في حقيقة أن السيس داي أمين داي كلوروالبلاتين cis-DDP يربط بشكل ثابت بين حلقتي جوتين متجاورتين في حمض الخلية النووي دنا DNA، بينما ينتج ترانس داي أمين داي كلوروالبلاتين - trans DDP تنوعا من الروابط العكسية بين قواعد ذات نيكليوتيد واحد أو أكثر بينها. وكل الخلايا لديها آلية تستطيع بها أن تلاحظ بها الاختلالات، وتحاول إصلاحها ما لمكن. وفي حالة ترانس داي أمين داي كلوروالبلاتين - trans DDP فقد ارتكب هذا المركب الخطأ بكونه أصبح ملحوظا جدا - فتصبح

نوتج إضافة مركبات الترانس غير مرغوبة، ويتم التعرف عليها، ويُزالها في غضون ساعات قليلة من تكوينها. إلا أن السيس بلاتين الملكر لا يتم ملاحظته بسهولة وينجح في أن يبقى في مكانه متداخلاً مع محلولات حمض الخلوية النوروى دنا DNA للتكاثر. ونحن نعتقد الآن أن هذه هي الكيفية التي يحارب بها السيس بلاتين نمو السرطان بدقة.



وعلى الرغم من أن السيس داي أمين داي كلوروبلاتين cis DDP أكثر سمية لخلايا السرطان منه للخلايا الطبيعية، فإنه - مثل أشكال أخرى كثيرة من العلاج الكيميائي - يحمل معه تأثيرات جانبية ضارة للمريض. إلا أن الأمل معقود على أن البحث في أعمال هذا الدواء البسيط سوف يشير إلى الطريق نحو عوامل مشابهة مضادة للسرطان، وفعالة بنفس القدر، ولكن بدون الآثار الجانبية السيئة.

وسوف نتال من ذلك السرطان الملكر المتفك أنجلا.



٥ - ج - التجهيز والرخاء القومي

Instrumentation and the National Well-Being

كما نوقش في الفصول السابقة، فإن الأجهزة المتطورة قد ظهرت بوضوح في منقشتنا عن الرصد البيئي، والتطبيقات الاقتصادية في الكيمياء. فالطرق الخاصة بطوم الأسطح لها أهمية بالغة للتقدم الذي حدث في الحفز الذي تعتمد عليه صناعات عديدة جدا. وتلحق الكروماتوجرافيا بمطياف الكتلة، وقياس طيف الليزر، كالأداة تستخدم كل يوم في الكيمياء التحليلية. كما يعتبر تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء مثلا للطرق الطيفية العديدة التي تجد استخدامها فعالا في قياسات ورصد البيئة، وكذلك في تطبيقات البحوث.

التجهيزات في علم الأسطح

Surface Science Instrumentation

يحتل علم الأسطح مجالا سريع النمو، ويرجع ذلك إلى حد كبير لتطور الأجهزة القوية التي تستطيع كشف التركيب الذري والتكوين الكيميائي للأسطح. ولقد تم تنشيط هذا المجال أيضا بواسطة مدى واسع من تطبيقات هامة. فالخواص الكهربائية للأسطح والرقائق - على سبيل المثال - مهمة في تصميم الأجهزة شبه الموصلة، وبالتالي قد جذبت الأسطح والرقائق اهتمام كل من الفيزيائيين والكيميائيين، فهم يقومون بالبحث في عملية حفر الأسطح [بمحلول] للسماح ببقرة طبقة سمكها بضعة ذرات في شكل دقيق الملامح (دائرة كهربية). وهناك مشكلة أخرى تشكل اهتماما بحثيا حاليا، وهي نمو طبقة رقيقة شبه موصلة (على سبيل المثال غشاء من السيليكون) حين يتكثف البخار على سطح بارد. ولقد وجد أنه حين تتكثف ذرات السيليكون على سطح باوري، فإنه يمكن تثبيت الخواص الكهربائية للشريحة الرقيقة المتكونة عن طريق التركيب البأوري الرابض أسفلها (النمو الأبيتاكسي [الطبقي])، والأمل في فهم الحفز على مستوى أساسي هو أحد أكثر الجبهات التي تم فتحها بهذه الأجهزة الجديدة دلالة وإثارة.

أجهزة لدراسة الأسطح

Instruments for the Study of Surfaces

تقوم الطرق المختلفة لعلم الأسطح بجمع السطح بواسطة جسيمات أو ضوء (فوتونات). ولقد أثبتت الإلكترونات، والأيونات، والذرات المتعادلة، والنيوترونات، والذرات المثارة إلكترونيا أنها من الجسيمات المفيدة

في هذا الصدد. وتمتد مجالات الإلكترون من مجال الأشعة السينية إلى مجال الأشعة تحت الحمراء. وحين تستخدم الجسيمات، فإن الأوساط ذات التفريغ اللطيف تصبح ضرورية (١٠-١ - ١٠-١٠ تور). وعلى النقيض فإن مجالات الفوتون يمكن أن تكون فعالة حين يصبح السطح ملاصقا لغاز عند ضغط مرتفع أو ملاصقا لسائل، وهي الظروف التي يتم عندها حدوث الحفز على السطح فعلا.

والسؤال الرئيسي حول الكيمياء التي تحدث على سطح ما يدور حول التركيب الجزيئي لتلك الجزيئات التي أصبحت ملتصقة بالسطح. فإذا كان كل جزيء متماسكا أساسا (ممتزا فيزيائيا) بحيث لم يتغير تركيبه وترابطه إلا قليلا، فإن السطح يهيئ فقط المكان لحدوث التفاعل، مجمدا حركة التفاعلات في مكانها إلى انتظارها لمصيرها. ولكن إذا تفاعل الجزيء مع السطح (امتز كيميائيا)، فإنه يكتسب شخصية كيميائية جديدة لها سلوك كيميائي مختلف.

جدول ٥ - ج - ١ : التجهيزات ذات الصلة بالكيمياء على الأسطح

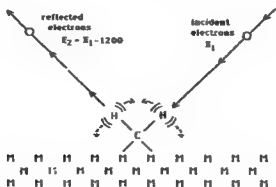
المطابقة	الاسم المختصر	تقنية أو شعاع	الأسس الفيزيائية	المعلومات التي يتم الحصول عليها
طيف فقد طاقة الإلكترون	EELS	الإلكترونات ١٠-١ فولت	الإثارة الاهتزازية لجزيئات السطح	التركيب الجزيئي، وترابط السطح لجزيئات الممتزة
طيف الأشعة تحت الحمراء	IRS	الضوء تحت الأحمر	الإثارة الاهتزازية لجزيئات السطح	التركيب الجزيئي للجزيئات الممتزة
فك الإمتزاز الحراري	TDS	حرارة	فك الإمتزاز بالحرارة لجزيئات الممتزة	طاقة ربط السطح
طيف المنعكس	Auger	إلكترونات ٢-٣ فولت	تبعث إلكترونات من ذرات السطح	تركيب السطح
تشتت الإلكترونات كثيفة الطاقة	LEED	إلكترونات ١٠-٣٠٠ فولت	تشتت خلقي، تشتت	التركيب الذري للسطح
طيف الكتلة الأيوني الثقوي	SIMS	أيونات ١-٢٠ كيلو إلكترون فولت	تقذف ذرات السطح للخارج كأيونات	تكوين السطح

ويسرد جدول ٥ - ج - ١ ستة أنواع لقياسات علم الأسطح التي تعطي أكثر إفادة حول تركيب الجزيئات الممتزة. وهناك أجهزة أخرى عديدة تكلنا على تركيب السطح، وتكوينه، وترابطه في الطبقات القليلة الأولى.

ويمكن أن يؤدي استخدام طريقتين متكاملتين معاً - أو أكثر - إلى زيادة دلالة أي قياس يتم استخدامه منفرداً بدرجة كبيرة.

وتعتبر الإلكترونات مجسات مفيدة للسطح لأنه يمكن التحكم في طاقاتها - وبالتالي أطوالها الموجية - بدقة عن طريق فروق الجهد المعجلة للسرعة. و يقترّب الطول الموجي للإلكترون - عند طاقة منخفضة بالقرب من خمسة وعشرين إلكترون فولت - من قيمة الفاصل بين الذرات في الفلزات، وبالتالي فإن شعاعاً من هذه الإلكترونات المنعكسة من السطح سوف يظهر تأثيرات تداخلية. ومن ثم، فيمكن أن يلعب تشتت الإلكترونات قليلة الطاقة، LEED، نفس الدور في تحديد مسافات الروابط وزوايا الروابط في كيمياء الأسطح مثلما يلعب تشتت الأشعة السينية دوراً في الكيمياء التركيبية للجوامد. ويكشف تشتت الإلكترونات قليلة الطاقة LEED التركيب الذري للأسطح النظيفة، وكذلك أي انتظام في رص الذرات والجزيئات الممتزة على السطح.

وفي تأثيرات الطيف الثقب (Auger وتطلق أو - جي) فإن الإلكترونات عالية الطاقة (٢,٠٠٠ - ٢,٠٠٠ إلكترون فولت) التي ترتطم بذرة، سوف تتسبب في أن تفقد هذه الذرة [إلى الخارج] إلكترونات ثانوية من غلاف داخلي. ويتم تحديد طاقة الإلكترون المقذوف من خلال مستويات الطاقة للذرة التي خرج منها، وبالتالي فإن قياسات طاقة الإلكترون تحدد الذرة. وحيث أن الإلكترونات الضاربة لانتزاع السطح يسبق، فإن هذه الإلكترونات الثانوية تكشف - بحساسية عالية جداً - تكوين طبقات السطح القليلة الأولى. ويمكن أن تكون هذه المعلومات هامة، لأن شوائب السطح وعدم انتظامه [عدم تناسقه] تستطيع أن تحكم على كيمياء السطح. وبالتالي فإن توليفاً من الطيف الثقب وتشتت الإلكترونات قليلة الطاقة LEED يستخدم باستمرار للتأكد من نظافة السطح المطلوب دراسته، وخلوه من العيوب.



إلكترونات جزيئات السطح لطيف فقد طاقة الإلكترون - فقد الطاقة يحدد الحالة الإلكترونية

وسطيف طاقة الإلكترون المفقودة (EELS) له فائدة خاصة، لأنه يكشف الترددات الاهتزازية المتوافقة للذرات والجزيئات المرتبطة بالسطح. ويستخدم الكيميائيون هذه الترددات الاهتزازية للجزيئات الغازية باستمرار لتحديد أي الذرات مرتبطة ببعضها بعضا - ومدى قوة الروابط، وتوزيع جزيئاتها هندسيا (نظر طيف الأشعة تحت الحمراء فيما يلي في هذا الفصل). وفي طيف طاقة الإلكترون المفقودة EELS يرتد شعاع إلكتروني - ساقط بطاقة معلومة - من سطح تقزى إلى محال للطاقة، فإذا اصطدمت الإلكترونات بمنطقة قد تم فيها إمتزاز جزيء، فإن هذا الجزيء يمكن أن يظل مهتزاً في واحدة من حركاته المميزة. والطاقة اللازمة لعمل ذلك - التي يتم تحديدها بتردد الحركة الاهتزازية - تطرح من طاقة الحركة للإلكترون [الساط]. وتعلمى قياسات فقد الطاقة لهذه الإلكترونات من الشعاع المنعكس طيفاً إهتزازياً للجزيئات الممتزة.

لقد تم استخدام تشتت الأيونات من الأسطح لتحليل تكوين السطح بحساسية فائقة؛ ١٠ ذرات / سم². وفي تحليل طيف كتلة الأيون الثقوي SIMS، فإن الأيونات المتعادلة والمتأينة والشطايا الجزيئية تقذف عن طريق الارتطام بأيونات غاز خامل لها طاقة عالية (١ - ٢٠ كيلو إلكترون فولت). ويحدد تحليل طيف تشتت الأيونات تكوين السطح عن طريق تغير الطاقة لأيونات الغاز الخامل عند تفاعلها من السطح. ويزيل الحفر الأيونات الذرات من السطح طبقة تلو طبقة. ويؤدي الاستخدام المزدوج للحفر الأيوني والطيف الإلكتروني إلى تحليل عميق لملاحق التكوين الكيميائي في المنطقة التقريبية من السطح. ويسمى هذا التجميع للطرق التحضيرية "طيف الكتلة الأيوني الثقوي الدينامي" "dynamic SIMS".

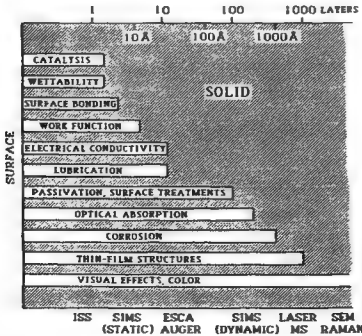
ويؤدي توافر مصادر الليزر ذات الشدة العالية إلى صعوبة في تطور مجموعة جديدة من الطرق الحساسة للسطح. وتمتدنا طرق طيف الأشعة تحت الحمراء للسطح، وتحليل طيف ليزر رامان، وتحليل طيف توليد التوافق الثقوي للسطح - جميعها - بمعلومات عن الروابط الكيميائية للذرات والجزيئات المتمتزة على السطح. وسوف نسمح لنا كل هذه الطرق الناشئة لعلوم الأسطح بمراقبة للتفاعلات الكيميائية عند حدوثها على أسطح نظيفة تم تشخيصها جيدا. ويعتبر ذلك تطورا هاما في الكيمياء، لأن الأسطح تمدنا بالحدود ثنائية الأبعاد للتفاعلات المستولة عن الحفز غير المتجانس.

تحليل السطح Surface Analysis

يمكن استخدام أي طريقة قياس حساسة كإداة تحليلية، وهذا هو الحال في علوم الأسطح. فيمكن اللجوء لكل من القدرات المذكورة في جدول ٥ - ج. ١ للاستعانة بها في الاستخدام التحليلي في تعقب أسئلة قد تكون متصلة عن بعد فقط بعلوم الأسطح. وعلى سبيل المثال، فإنه يمكن استخدام أحدث ما توصل إليه العلم من أجهزة مجسات الليزر الدقيقة المعصمة نفاً إمتزاز (إزالة) الجزيئات من فوق سطح صلب لاكتشاف وجود

مبيد حشري على أوراق نبات. ولم تكن هذه القدرة ممكنة منذ عشر سنوات فقط، إلا أنها تسمح لنا اليوم أن نفكر في تتبع كمية مبيد في الاستخدام الفعلي، وثنائية، وتجوية، والكيمياء للخاصة به. وبالطبع فإن الطرق التحليلية قد تكون مهمة أيضا برصد وتوضيح التغيرات الكيميائية التي تحدث على سطح ما، أو في وجود سطح ما. والعديد من هذه الدراسات التحليلية متعلقة بالحفز. ولقد أعطيت في الفصل الرابع - ج - أمثلة لاستخدام طيف طاقة الإلكترونات المقفودة EELS لتحديد التركيب الجزيئية التي توجد على السطح الحفاز إبان قيامه بوظيفته. إن مثل هذه التطبيقات قد منحت كيمياء تحليل الأسطح الذي يعد قسما من الأقسام الفرعية الجديدة في الكيمياء التحليلية دفعة قوية.

ويعتبر عمق العينة الفعال أحد أهم الملامح لأي طريقة تحليل للسطح، وترجع أهمية عمق العينة إلى أن طريقة القياس يجب أن تكون ملائمة للظاهرة التي يتم دراستها. فعلى سبيل المثال، يتضمن الارتباط مع السطح، والتأقية للبال [تقطعية السطح]، والحفز، عدة طبقات ذرية فقط، بينما تتضمن مجالات الأسطح للتقسية من عشرة إلى ألف طبقة ذرية. ويبلغ عمق العينة النموذجي لطرق تحليل السطح الأولية طبقة ذرية واحدة، أو طبقتين، تشتت الأيون منخفض الطاقة؛ أي خمس أنجسترومات عمقا لطيف الكتلة الأيونية الثقوى SIMS، وعشرين أنجستروما لطرق القلبي (أو - ج)، و مائة أنجستروم للحفر الأيونية المزوج بطيف الكتلة الأيونية الثقوى SIMS. وتصل قياسات طيف ليزر الكتلة، ومجس الرامان الدقيق، والمجهر الإلكتروني المسحي (SEM) من ألف إلى عشرة آلاف أنجستروم (أي حتى ميكرون واحد). وكلما قل عمق العينة المطلوبة لطريقة القياس، كلما زادت دقة قدرتها على توضيح تكوين سطح العينة.



ما هو عمق السطح؟
يعتمد ذلك على ما تهتم به.

إن أحد التحديات الرئيسية في تطور تجهيزات تحليل الأسطح هو دعم بعدها الكمي، فقد اهتمت أغلب الأمانة المعطاة بما يوجد هناك، ويجب أن نكون قادرين أيضاً على تحديد كم يوجد هناك. وتوجد مشكلة أخرى هامة، هي تطوير المجسات الدقيقة التي تستطيع أن تمدنا بكل من المعلومات الكيميائية والوضعية عن أنواع الأسطح للعينات. وحالياً، فإن المجسات الناعمة الدقيقة والمجسات الأيونية الدقيقة مفيدة في هذا الصدد لمصح خريطة التكوين العنصري، كما هو الحال في كشف وجود التركيزات الضئيلة الملوثة من كل من القوسفور والرصاص وموقعهما في رقاقات السيليكون. وفي كل الأحوال، إلا أن هذه المجسات الدقيقة غير قادرة بعد على الكشف عن جزيئات عضوية كبيرة - مثل مسببات السرطان أو الأدوية العلاجية - وإجراء مسح لها. ويعتبر التعرف على الجسيمات الصغيرة هو أحد التحديات الأخرى الهامة لتحليل الأسطح، وهذا مهم خصوصاً في رصد البيئة حيث يمثل تحليل الهيدروكربونات المسرطنة الموجودة على الغبار الجوي والجسيمات الأخرى الهوائية مشكلة حالية.

الكروماتوجرافيا Chromatography

يقوم التحليل الكروماتوجرافي بفصل الجزيئات أو الأيونات بتوزيع الأنواع المختلفة بين طور متحرك وطور ساكن، سريان سائل أو غاز بصفة مستمرة خلال أنبوبة (تسمى "عموداً") يطينا الطور المتحرك. وقد يكون الطور الساكن إما جسيمات صلبة صغيرة معبأة في الأنبوبة، أو جدران الأنبوبة نفسها في حالة الأساليب ذات القطر الصغير (الشعيرية). فإذا دخلت نقطة أو زخة من مادة قابلة للذوبان في الأنبوبة من أحد طرفيها، فإن المادة سيكون لديها قابلية للتصاق بالسطح الثابت وتصبح ممتزة عليه، إلا أن التيار المستمر من المذيب المتجدد سيظل يعمل على إذابة هذه المادة الممتزة دفناً إياها إلى الأمام في الأنبوبة. ويعتمد مدى سرعة حدوث عملية الإمتزاز، وفق الإمتزاز، بدرجة حساسة على تكوين هذه المادة وتركيبها. وبناء على ذلك فإن المواد المختلفة التي دخلت في الأنبوبة معاً في ذات النقطة سوف تتحرك بسرعات مختلفة خلال الأنبوبة، وبالتالي فإنها سوف تخرج في أوقات مختلفة من الطرف الآخر.

إن طريقة الفصل هذه تستفيد من اختلافات ضئيلة في الخواص مثل الذوبانية، الإمتصاصية، للتطبيقات، الكيمياء المجامية، وتبادل الأيون، ومن ثم يصبح فهم الكيمياء الأساسية لهذه التداخلات أساسياً للتقدم في هذا المجال. ولقد أظهرت الكروماتوجرافيا السائلة نمواً مذهباً منذ عام ١٩٧٠. ولقد تمت أغلب المبيعات السنوية الحالية - التي تبلغ أربعمائة مليون دولار - بواسطة صناع أمريكيين. ولقد أتى هذا النمو من خلال ابتكارات مثل الضغط العالي، والأطوار المتحركة ذات التكوينات المتغيرة (الأطوار المتحركة المترجعة) لتعطي

سرعات أعلى ويظهرها قبلنا أكبر. ولقد صممت "الجزينات المربوطة" كيميائيا كطور ثابت، لتزيد الانتقائية وتتمد فترة الاستخدام المفيدة للعمود. ولقد تحسّن الكشف أيضا باستخدام الكواشف الكهروكيميائية والفلورومتريّة، وكواشف طيف الكتلة، التي تصل حساسيتها إلى كميات ضئيلة مثل ١٠-١٢ جراما. وعلى الرغم من أن الكروماتوجرافيا الغازية هي مجال قد سبق ظهوره بما يقارب عقد من الزمان، فإن التحسينات الهائلة تستمر في الحدوث. فيمكن الآن تجلّز الفصل السريع جدا في عدة أجزاء من أعشار الثانية، كما تستخدم الآن الأجهزة المحمولة - في حجم عتبة الكبريت - في خارج المعمل. ويمكن فصل مخلوط معقد إلى آلاف المكونات - فعليا - باستخدام الأعمدة الشعرية من السليكا المصهورة التي تعتبر ناتجا جانبيا مباشرا من تقنيات الألياف الضوئية للاتصالات. ويمكن حتى فصل مركبات تختلف فقط في تركيب النظائر.

الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء

High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)

خلال حقبة السبعينات، علّونت المفاهيم النظرية للسريان المعقد، وظاهرة انتقال الكتلة المتطوّقة بالفصل الكروماتوجرافي، في التصميم المثالي للعمود. وفي خلال نفس هذه الفترة، تم استخدام جسيمات السليكا ذات القطر الصغير (٣ - ١٠ ميكرونا) ذات المسامية المحكّمة. ولقد أدت التطورات التخيلية في كيمياء السليكا إلى تفصيل قطر الجسيمات، وقطر المسام، وتوزيع حجم المسام طبقا للمطلوب. ولقد أصبحت الأعمدة التي يبلغ طولها خمسة عشر سنتيمترا، وتزيد كفاءتها عن عشرة آلاف خطوة تكرور ("مفاعلات نظرية") تستخدم باستمرار اليوم.

ولقد حدث أيضا تطور رئيسي في حقبة السبعينيات، وهو إدخال الأطوار المترابطة كيميائيا والتي يتم فيها تغطية أسطح السليكا المسامية تساهميا بجزينات عضوية تحتوي على السيليكون (سيلانث عضوية). ولقد شكل استخدام وصلات هيدروكربونية (مثل n - أكتيل و n - أكتايسيل) أهمية خاصة لجعل السطح يظهر وكأنه مذيب عضوي. ويصبح الطور السائل المتحرك - عندئذ - عبارة عن مزيج عضوي مائي مثالي. ويسمى ذلك كروماتوجرافيا طور المعكوس (RPLC)، وهو يقدم الآن ما يزيد كثيرا عن خمسين في المائة من كل عمليات الفصل للكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC، ويعتبر ملائما خصوصا للمواد القابلة للذوبان - جزئيا على الأقل - في الماء (الألوية، والكيميلويات الحيوية، والمركبات الأروماتية، وغيرها).

وفي النهاية فإن المعالجات الصغيرة/المكبيوترة يلعب دورا متزايدا، فأجهزة الفصل الكروماتوجرافي السائلة عالية الأداء HPLC "الذكية" هي محل تطوير لبرمجة الأداء. والكاشفات الجديدة - ذات الحساسية والانتقائية

المتزايدة - تلوح في الأفق - ويعد طيف الليزر - على وجه الخصوص - بتقديم أجهزة عالية الحساسية لكشف كميات أقل من البيكوجرام (أقل من ١٠-١٢ جراما).

ونظرا لتصنيفات الأداء، فإن الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC لها تأثير رئيسي في مجالات متباينة في الكيمياء الحيوية، والطب الحيوي، والتطور الصيدلي، ورصد البيئة، والعلوم الجنائية. واليوم، فإن تحليل البيبتيد وعزله يتطلب الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC نظرا لقوة فصلها وسرعتها. ويمكن تحليل الأحماض الأمينية عادة في تتابع البروتين/الببتيد باستخدام كروماتوجرافيا الطور المعكوس. RPLC. وفي التحليل الاكينيكي، يمكن متابعة الأدوية العلاجية باستخدام الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC، ويتم إجراء تحليل الكافكولامينات (وهي هامة كمرسلات عصبية) عادة بواسطة كروماتوجرافيا الطور المعكوس RPLC واستخدام الكشف الكهروكيميائي. ويمكن - على سبيل المثال - إجراء تحليل الإترزم للمشارك، وفهام، لتقدير مدى التلف في القلب بعد حدوث ذبحة صدرية بسرعة بواسطة الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC. كما يمكن إجراء تحليل الأنواع العضوية القطبية، ذات الوزن الجزيئي العالي، في تيارات النفائات في مجارى الصرف أو معالجات المصانع بواسطة الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC، بينما يوصى بإجراء صلوات الفصل، والتحليل، للتفويلات في مولود المياه بواسطة كروماتوجرافيا الطور المعكوس RPLC. ويمثل تحليل المواد المخدرة، وأجبار الكتبية، والطلاء، والدم، فقط بعضا من التطبيقات الجنائية في معامل الشرطة.

الكروماتوجرافيا الشعرية

Capillary Chromatography

يستخدم في هذا النوع من الكروماتوجرافيا أنبوبة شعرية مفتوحة ذات طبقة رقيقة سائلة على جدارها الداخلي. ولقد بدأ الأمر باستخدام الكروماتوجرافيا الغازية (GC) الشعرية، إلا أن قابلية لفزاج للكسر كمادة خاملة تستخدم للأعمدة الشعرية في الكروماتوجرافيا الغازية تبطت حماسة العديد من المستخدمين المحتملين. ولدينا الآن أنابيب شعرية مرنة من السيليكا المصهورة ذات غطاء فوقى متبلر - جاءت كتقاع جاتنى من تقنيات الألياف الضوئية. ولقد أتت هذه التطورات في تقنيات الأعمدة الشعرية إلى تسويتها التجارية بكلفة في حقبة المبينيات. وتظهر الأعمدة الشعرية اليوم كفاءات بين ١٠ إلى ٦٠ خطوة تقطير ("صفائح نظرية") وهي قادرة على فصل مئات المركبات - فطيا - في مدى درجة غليان متقاربة. ولقد تم تطوير الطريقة بحيث يمكن الإدخال المباشر لعينات بمقدار النانوجرام (١٠-٩ جرام)، كما تم توجيه الكثير من الجهد نحو تحسين وإتقان كواشف للطور الغازى المتكبن. ولقد جعلت الآن التقنعت المشتركة في مجالات الأعمدة والكواشف من

الممكن عمليا إجراء التحليلات المكثفة لتركيزات ضئيلة، لذى من مستويات 10-12 جراما، بواسطة الكروماتوجرافيا الغازية الشعرية.

ويشد الانتباه بوجه خاص اتحاد الكروماتوجرافيا الغازية الشعرية GC مع طرق تعرف قوية؛ مثل طيف الكتلة، أو طيف الأشعة تحت الحمراء المحول بفوريير، كما ذكر من قبل فى الفصل الرابع - جـ - والطرق المشتركة قلادة الآن على التعرف بشكل نمطى على مركبات عديدة تمثل لنا أهمية، وموجودة فى خلطات معقدة بكميات لا تزيد عن النانوجرام. كما استخدمت الطرق المشتركة فى التعرف على الجزيئات البيولوجية الجديدة الهامة، بالإضافة إلى دراسات التمثيل الأيضى للدواء، والتطبيقات الجنائية، والتعرف على الملوثات البيئية ضئيلة التركيز.

إن لكل مانع درجة حرارة وضغط مميزان، لايمكن حين نتجاوزهما التفرقة بين لولوه الغازية والسائلة، وعند تجاوز هذه الدرجة الحرجة فإن المانع "توق الحرج super critical" يظهر لزوجة منخفضة بدرجة غير اعتيادية، ويمكن أن يصبح مذيبا أفضل كثيرا فى الاستخدامات الكروماتوجرافية. وبالتالي فإن استخدام الموانع فوق الحرجة فى الكروماتوجرافيا الشعرية قد ظهر حديثا كاتجاه واحد لتحليل مخاليط متراكبة غير متطيرة. وحيث أن معاملات الانتشار للمذاب، فى المذيبات المائعة فوق الحرجة، ولزوجتها تفضل كثيرا السوائل العادية، فقد تحسن الأداء الكروماتوجرافى بشكل كبير. وبالإضافة إلى ذلك فإن الشفافية الضوئية للموانع فوق الحرجة يجعلها جذابة بالنسبة لبعض طرق الكشف الضوئية.

تجزئىء مجال السريان

Field Flow Fractionation (FFF)

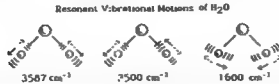
يصبح التحليل الكروماتوجرافى أكثر صعوبة فى تطبيقه حين يزداد الحجم الجزيئى، كما يصبح عديم التفاعلية فى فصل الجزيئات الكبيرة والجسيمات الغروية التى يتراوح قطرها فيما بين واحد من مائة إلى ميكرون واحد. وهناك ابتكار حديث قد يتجاوز هذه الصعوبات: تجزئىء مجال السريان. فى طريقة تجزئىء مجال السريان FFF تنساب عينة سائلة خلال قناة تسلياب رقيقة (1-3 أ.م.م) شبيهة بالشريط. ويتم الحفاظ على اختلاف فى درجة الحرارة، أو المجال الكهربى، على جانبى الشريط. ويقوم كل مكون فى العينة بتوزيع نفسه بشكل يتم يتحدد بواسطة خواصه الانتشارية، واستجابته للمجال المطبق حراريا أو كهربيا. وبما أن السريان خلال القناة يكون أسرع تسايبا فى منتصف الشريط، فإن المواد التى يتم جذبها بالقرب من جدران الشريط تتحرك ببطء نسبى عن تلك المواد التى تستقر بالقرب من وسط التيار السارى بالقناة، ويتم تحقيق

الفصل بهذه الطريقة. وأحد الجوانب المفيدة لهذه الطريقة، هو أن شدة المجال المطبق يمكن تغييرها بشكل مقصود، ومبرمج، بواسطة الكمبيوتر خلال عملية الفصل.

ويكون هذا التدرج الحرارى فعال فى فصل أغلب المتبلورات المختقة، ويمتد مدى الكتلة للجزيئات والجسيمات التى تم تطبيق طريقة تجزئـة مجال السران FFF بالنسبة لها من أوزان جزيئية تبدأ من ١٠٠٠ حتى ١٨١٠، ويعنى ذلك الوصول إلى حجم جسيمات تبلغ أقطارها نحو مائة ميكرون. ويظهر أن طريقة تجزئـة مجال السران FFF يمكن تطبيقها لأى مادة جزيئية، أو جسيمية معقدة، فى هذا المدى الواسع. ولقد شملت التطبيقات حتى الآن جزيئات ضخمة، وجسيمات ذات صلة بيولوجية، أو بيوطية (بروتينات، وفيروسفات، وجسيمات داخل الخلية، وليوسومات، والدم الاصطناعى، والخلايا الكاملة)، والتى لها أهمية صناعية (كل من المتبلورات اللاقطبية والمتبلورات القابلة للذوبان فى الماء، ومخلفات القدم السائل، والمحاليل الغروية، والسليكا الغروية) وكذلك المركبات الهامة بيئيا (الفرويات المحمولة بالماء والجسيمات الصغيرة المسماة بالرماد الطائر فى تجمعات الدخان).

طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectroscopy

يمكن رؤية الجزيء تصويريا - وهو تخيل دقيق - كتجميع كرات خشبية تم ربطها معا - فى شكل هندسى ثابت - ببيانات. بحيث تتناسب كتلة الكرات مع الكتل الذرية، وتتناسب قوة الروابط مع شدة الروابط الكيميائية. مثل هذا النموذج "الكرة والباى" له ترددات اهتزازية تتحرك فيها الكرات الخشبية للأمام والخلف فى شكل منتظم. ويتم تحديد هذه الترددات بواسطة الكتل، وثوابت الباى، والشكل الهندسى. وهكذا للجزيء تملسا؛ إذا تم قياس الترددات الاهتزازية للتوافقية فيها تعطى معلومات مباشرة عن المعيار [البناء الجزيئى].



الترددات الاهتزازية تظهر قوى الروابط والزوايا بينها (الحركات الاهتزازية التوافقية للماء)

ولنعبر جزيء الماء على سبيل المثال، فإن هذا الجزيء المنحنى - ثلاثى الذرة - له ثلاثة ترددات توافقية. تمتد فى إحداها الرابطتان للأمام والخلف معا، وتمتد فى الأخرى الرابطتان ولكن فى هذه المرة بخلاف بعضهما بعضا. وفى الاهتزازة المميزة الثلاثة، فإن زلوية الرابطة تفتح وتغلق بالتبادل.

ولا تكسر هذه الاهتزازات الجزيئية الروابط وبالتالي فهي تتطلب طاقة قليلة. ومتصلص الضوء هو أحد الطرق لإثارة هذه الاهتزازات، إلا أن الفوتونات ذات الطاقة المناسبة [للإثارة] تقع في مجال الأشعة تحت الحمراء، أبعد كثيراً عن حساسية الرؤية بالنسبة للعين الأدمية. والاهتزازة الجزيئية النموذجية - مثل الحركة الانحنائية لجزيء الماء - لها تردد مقداره 4×10^{14} اهتزازة [ذبذبة] في الثانية. وهذا الرقم غير عملي لضخامته وعادة ما يتم إدخاله في شكل معقول يقسمته على سرعة الضوء والتي تقدر الأبعاد إلى 10^{-8} سم (مقلوب السنتيمتر).

$$4 \times 10^{14} \text{ ذبذبة / ثانية} \\ = \frac{1600 \text{ سم}^{-1}}{100 \times 3 \text{ سم / ثانية}}$$

ويتم التعبير عن ترددات الأشعة تحت الحمراء دائماً بمقلوب السنتيمتر (سم^{-1}) (يسمى في بعض الأحيان أعداد الموجه wave numbers) ويسمى تقياس هذه الترددات الجزيئية الطيف الاهتزازي، أو طيف الأشعة تحت الحمراء.

وتكون هذه الترددات الاهتزازية مميزة جداً حتى أنها تمهد للحصول على "بصمة" محددة سهلة التقياس لكل جزيء. وهذه البصمة الطيفية، حين يتم قياسها بالنسبة لجزيء محدد، فإنه يمكن استخدامها لتحديد ما إن كان هذا الجزيء موجوداً في العينة، ولو كان كذلك، فما هو مقداره. وتكشف الترددات الاهتزازية أيضاً عن التركيب الجزيئي، وقوة الرابطة في الجزيء، ولذلك فإنه يمكن استخدامها لمعرفة المعامل الجزيئي. وحين يتم دراسة مركب مجهول، فإن طيف الأشعة تحت الحمراء يعطينا واحدة من أسهل الطرق لتقرير احتمالية كنه هذا المركب.



يظهر طيف الفائق للأشعة تحت الحمراء
بتحويل فوريريه التحول الفوري للدائلي

ونظراً لأن طيف الأشعة تحت الحمراء على المعلومات، فإنه أصبح أحد أدوات التشخيص النمطية في الكيمياء. فقد توجد - في قسم كيمياء كبير ذي اتجاه بحثي - ما بين خمسة إلى عشرة أجهزة طيف أشعة تحت حمراء تعمل بقدرات متفاوتة، تتراوح بين أجهزة يدوية، ذات قوة فصل قليلة نوعاً، تستخدم لأغراض التدريب في مناهج السنة الأولى المتقدمة للكيمياء، وأجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير (FTIR) عالية الفصل، مهيأة لتحديد التركيب الجزيئية والاستخدامات البحثية الخاصة.

أجهزة الطيف المدعومة [المعددة] بالكمبيوتر Computer-Aided Spectrometers

تحتوي أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء البحثية على كمبيوترات تسمح بالتسجيل المبرمج، وتجميع البيانات، ومعالجتها. ولقد كان الأثر الرئيسي للكمبيوترات - على أي حال - هو قدرتها على التحكم في أداء أجهزة مقياس التداخل بتحويل فوريير. ولقد أدى إتقان الحسابات لتحويل فوريير (برنامج الحاسب الآلي)، بالإضافة إلى تخفيض تكلفة الكمبيوتر المصاحب له، إلى تحويل مقياس التداخل من مجرد جهاز بحوث مهمل إلى مشاكل مزعجة، إلى آلة نمطية عالية الأداء تؤدي عملاً شاقاً. وأحد التدرجات الجديرة بالملاحظة - التي جلبها الكمبيوتر - الدقة والسهولة التي يمكن بها طرح أحد الأطياف من الآخر لتأكيد التغيرات البسيطة، وهو ما يسمى بطيف الفارق. ويتعلق أحد التطبيقات الهامة المتصلة بطيف الأشعة تحت الحمراء للعينات البيولوجية حيث يحجب طيف الأشعة تحت الحمراء الثقيل للخلفية غير الفعالة التي تقع فيها العينة، الدلائل لتحول كيميائي مصحوب بوظيفة بيولوجية خاصة محددة جداً تماماً. وتسمح البيانات الرقمية بالطرح الطيفي الدقيق حتى يمكن حذف طيف الخلفية بالكامل لكشف التغيرات الطيفية محل الاهتمام.

وأحد الأمثلة الجلية الأخرى لمدى قدرة طيف الفارق تم تقديمها بواسطة التحلل الضوئي لجزيئات مطقة في جسم صلب مبرد إلى درجة حرارة منخفضة جداً (عزل الهيكل matrix isolation)، فإذا تم طرح الطيف الرقعي قبل التحلل الضوئي من الطيف بعد التحلل الضوئي، فإن الملامح التي تتغير فقط هي التي يتم رؤيتها. وتظهر الملامح الطيفية لأي جزيء يستهلك [بالتحليل] متجهة إلى أسفل، بينما تمتد ملامح الطيف للنواتج المتكونة إلى أعلى. ولقد استخدم ذلك - على سبيل المثال - للتمييز بين شكليين سيس cis وجوش gauche لمركب ٢،٢-داي كلورو البروبان في طيف مشوش لخليط معقد. ويستخدم الليزر المولف للتردد الامتصاصي لأحد النظائر "rotamer" - مثلاً شكل سيس - لتشعيع العينة الباردة، ويضيف امتصاص هذا الضوء طاقة كافية للجزيء سيس ليسمح له بالتحول إلى الشكل جوش. وعندئذ يظهر في طيف الفارق طيف الجزيء سيس - كنه طيف سالب، بينما يظهر طيف جزيء جوش - موجباً، أما الامتصاصات الخاصة بالجزيئات الأخرى فلا تتغير، ولذلك فإنها - ببساطة - لا تظهر على الإطلاق.

تطبيقات Applications

لقد تم مناقشة تزواج أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير FTIR - مع الفصل الكروماتوجرافى الغازى فى مختلف الاستخدمات التحليلية. وكما ذكر فى السابق، فإن التحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء يعتبر طريقة فعالة فى متابعة ودراسة الكيمياء الجوية خصوصا. وذلك لأن الجزيئات الغازية ذات الوزن الجزيئى المنخفض - التى تتضمن الفورمالدهايد، وحمض النيتريك، وثانى أكسيد الكبريت، والاسيتالدهايد، والأوزون، وأكسيد الكلور والنيتروجين، وأكسيد النيتروز، وثانى أكسيد الكربون، والفرغون - تعتبر مهمة. وهذه المواد هى شريك مؤثر فى الإنتاج الكيموسونى للدخاب [الدخان الضبابى]، وكذلك إنتاج المطر الحمضى، والاختلالات فى طبقة الأوزون فى الاستراتوسفير، وتأثير الدفينة [المسوية الزجاجية]*. ويظهر طيف الأشعة تحت الحمراء مكان وجود هذه الأشياء، ومقدار ما يوجد منها.

جدول ٥ - ج - ٢ : طرق تجهيزية إضافية فى الكيمياء الحديثة

المعلومات التى يتم الحصول عليها	الجهـز
معدلات التفاعل لأيونات جزيئية غازية	رنين أيون لسيكلوترون
تركييب جزيئية دقيقة، مشتقات حرة غازية	رنين الليزر المغناطيسى
طيف اهتزازى	ليزر رلمان
زمن حياة، الجزيئات المثارة إلكترونيا	فلوريمتر Fluorimeter
التراكيب المجسمة	التلقائية الدوارة Circular dichroism
تصنيف الخلايا بالإثارة الليزرية	مقياس سريلان الخلية Flow cytomete
تحليل فى لتتابع البروتين	متتابع البروتين
تخليق فى مقاطع مصممة من DNA	مخلاق الأوليجونوكليوتيدات Oligonucleotide synthesizer
التركيب الجزيئى، الغازات	تشخيص الإلكترون
تتبع الآثار المشعة	عداد الوميض

تجهيزات أخرى

Other Instrumentation

لقد أجريت مناقشة مفصلة في الفصل الخامس - أ، ب، ج - لأكثر من إثني عشر نوعا مختلفا من الأجهزة المهمة في تحديد الجبهات الحالية - والمتطورة - للكيمياء. وعلى الرغم من ذلك، فإن هذه القائمة ليست - بأي حال - شاملة. ويسرد جدول ٥ - ج - ٢ أنواعا إضافية من الأجهزة، وأنواع المعلومات الكيميائية التي تعطيها كل منها، وطول هذا الجدول هو فقط إشارة للأهمية القاطعة للتجهيزات في الكيمياء الحديثة.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

- "Instrumentation '86—Optical Spectroscopy" (C. & E.N. staff), vol. 64, pp. 34-42, Mar. 24, 1986.
- "Instrumentation '86—Chromatography" (C. & E.N. staff), vol. 64, pp. 52-68, Mar. 24, 1986.
- "Instrumentation '86—Mass Spectrometry" (C. & E.N. staff), vol. 64, pp. 70-72, Mar. 24, 1986.
- "Low Cost FTIR Microscopy Units Gain Wider Use in Microanalysis" (C. & E.N. staff), vol. 63, pp. 15-16, Dec. 9, 1985.
- "Affinity Chromatography" by Parikh and P. Cuatrecasas, vol. 63, pp. 17-31, Aug. 26, 1985.
- "GC Detector Uses Gold Catalyst for Oxidation Reactions" by W. Worthy (C. &

E.N. staff), vol. 63, pp. 42-44, June 24, 1985.

- "X-Ray Technique May Provide New Way to Study Surfaces, Films" by W. Worthy (C. & E.N. staff), vol. 63, pp. 28-30, April 8, 1985.

"Centrifugal Force Speeds Up Countercurrent Chromatography" by S.C. Stinson (C. & E.N. staff), vol. 62, pp. 35-37, Nov. 26, 1984.

Science

- "A New Dimension in Gas Chromatography" by T.H. Maugh II (Science staff), vol. 227, pp. 1570-1571, Mar. 29, 1985.
- "Ion Beams for Compositional Analysis" (SIMS), by A.L. Robinson (Science staff), vol. 227, pp. 1571-1572, Mar. 29, 1985.

الفصل السادس

معادلة الخطر / الفائدة في الكيمياء

The Risk Benefit Equation in Chemistry

فحص حساء الدخاب [الدخان الضبابي]

Investigating Smog Soup

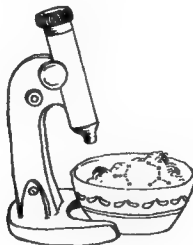
إن تلوث الهواء هو رسالة مرئية نذكرنا بالثمن الذي ندفعه أحياناً للتقدم. فالإتبعات التي تصدر من آلاف المصادر تصب جما غفيرا من الجزيئات التي تتفاعل، وتعد التفاعل في الغلاف الجوي لتكون 'حساء الدخاب [الدخان الضبابي]'. ونحن على دراية ببعض المخاطر المحتملة لترك هذه العمليات بدون دراسة وبدون اختبار: توعك الجهاز التنفسي، والمطر الحمضي، وتأثير الدفينة [البيت الزجاجي]. والمدمش أنتى وليك المنبئان الرئيسيان في خلق هذه المكيدة الكريهة في كل مرة ندير فيها سيارتنا، أو نفتح جهاز تكييف الهواء، أو جهاز التسخين المركزي، فالانتقالات، والتكثف، والتبريد، والإضاءة، تعتبر مسؤولة عن استهلاك نحو ثلثي طاقة الولايات المتحدة الأمريكية، التي اشقت كلها تقريبا من احتراق البترول والفحم.

وتحديد العلاقات بين السبب والأثر [النتيجة] يبدأ - حتميا - بالتعرف على ماذا يوجد هناك من هذه الجزيئات بالغة الصغر، وقياسها - بتركيزات تبلغ في ضلالتها أجزاء من البليون - في هذا الوعاء المخلوط في السماء. والتعرف على ماهي المواد الموجودة هناك، وكيف تتفاعل، ومن أين أتت، وماذا يمكن عمله من أجلها كلها موضوعات تهم الكيمياء. وبحثنا السؤالان الأولان إلى تحليل دقيق للملوثات الضئيلة التركيز. ولقد قام الكيميائيون التحليليون، والكيميائيون التعزيتيون، بتطبيق أكثر طرقهم حساسية لهذا العمل الاستكشافي بنجاح. ولأحد الأمثلة هو جهاز تحليل تحويل فوربير للأشعة تحت الحمراء، فهذا الجهاز المحكك يستطيع أن يفحص خلال ميل - أو مايقرب من ذلك - هواء مدينة ما، ويحدد كل المواد الكيميائية الموجودة، ويبلغنا على تركيزاتها حتى مستوى الأجزاء من البليون. والتعرف على المادة في هذا التركيز المنخفض يشبه أن نطلب من آلة أن تتعرف عليك وسط الزحام في حفل صاحب حضرة كل سكان الولايات المتحدة الأمريكية.

كيف يعمل هذا الجهاز الرائع؟ 'الأشعة تحت الحمراء' تعنى الضوء خارج نطاق النهاية الحمراء مباشرة [الطرف الأحمر] من قوس قزح المرئي لعين الإنسان. وبالتالي فإن الضوء تحت الأحمر يصبح غير مرئي، على الرغم من معرفتنا أنه موجود من خلال الدفاء الذي نحس به تحت مصباح أشعة تحت حمراء، إلا أن الجزيئات تستطيع أن ترى ضوء الأشعة تحت الحمراء. فكل جزيء متعدد الذرات يمتص 'ألوان' من الأشعة تحت الحمراء التي هي مميزة بشكل فريد لتركيبه الجزيئي، وبالتالي فإن كل مادة جزيئية لها 'بصمة أصبع' من الإمتصاص تحت الأحمر مختلفة عن أي مادة أخرى. وباختبار بصمات الأصابع هذى، يستطيع الكيميائيون التعرف على الجزيئات الموجودة.



وأحد الأمثلة لما يمكن عمله هو قياس الفورمالدهيد وحمض النيتريك كمكونات ضئيلة في دخاب لوس أنجلوس. فالاستكشاف غير مستوى البؤرة - باستخدام مسار طوله ميل تقريبا خلال الهواء الملوث - قد كشف نمو هذين العاملين السئيين خلال النهار، وربط إنتاجهما بعمليات كيميائية ضوئية يلار بها ضوء الشمس. ولقد أدت التجارب المستمرة إلى التشخيص التفصيلي للتركيزات المتزامنة والمتداخلة للأوزون، ونيترات البيروكسي أسيتل (PAN)، وحمض الفورميك، والفورمالدهيد، وحمض النيتريك في الغلاف الجوي. ولقد أثارت هذه الاكتشافات أحد العوائق للفهم الكامل لكيفية انتهاء الجارواينات غير المحترقة، وكاسيد النيتروجين الخارجة من ثبوبة المعادن الخاصة بسياراتنا إلى الغلاف الهوائي كمهيج للعين والرقنة. ولا ينهى هذا التقدم حساء الدخاب، إلا أنه خطوة كبيرة نحو هذه الغاية المرغوبة.



الفصل السادس

معادلة الخطر والفائدة [المجازفة والمكسب] في الكيمياء

The Risk/Benefit Equation in Chemistry

إن الجازولين هو خليط من الهيدروكربونات - أغلبها لكثافت وكثافات - ولكن مع إضافة مركبات أروماتية، أو نترات إيثيل فرصاص، لتحسين قلابيتها للاشتعال. وهو مادة سامة لا تشرب، والمواد الأروماتية مسببة للسرطان. ونترات إيثيل الفرصاص يمكن أن يسبب التسمم بالفرصاص. وهذا الخليط [الجازولين] شديد القابلية للاشتعال، فهو ينتج - حين يحترق - للمواد المؤذية والسامة: أكسيد النيتريك، وأول أكسيد الكربون. وربما يكون الجازولين هو أكثر المركبات خطورة على الإطلاق التي يقابلها الشخص العادي على أساس يومي. إلا أن نفس هذا الشخص العادي يخزن ما بين خمسة إلى عشرة جالونات في منزله (في خزان وقود السيارة)، وربما يشتري حوالي خمسمائة جالون من هذا السائل الخطر كل عام. ثم يجرعها لينتج في الغلاف الهوائي مائتين وخمسين ألف قدم مكعب من أكاسيد النيتروجين والكربون. وكل مدينة لديها العشرات من المستودعات لهذا السائل؛ محطات الجازولين. - بل ربما تخزن كل منها عشرة آلاف جالون في جيرة مزحمة دقما. وهذه الإمدادات لا بد وأن يعاد ملؤها بالشاحنات التي تحمل كل منها عشرين ألف جالون وتسير بها خلال المدينة في طرق المرور العادية.

هذا عمل فيه مجازفة! إلا أنه من المؤكد أن للعلماء (مثلى ومثلك) يعتقدون أن الفوائد هامة بدرجة كافية لتبرير المخاطر. وفي كل مرة تبدأ فيها إدارة سيارتك، فذلك ببساطة تقرر أن معادلة المجازفة والفائدة في استخدامنا المطلق للجازولين تقع في جانب الفائدة.

إن داي كلوروداي فينيل ترأي كلورو الإيثان هو مبيد حشري أنقذ حياة أكثر من ٥٠ (خمسین) مليون نسمة، ومنع ألما لا يمكن وصفها. لقد صنع ذلك بالخلص - تقريبا - من الملايا. وفي عام ١٩٥٩ - وهو في قمة استخدامه - تم إنتاج مايزيد عن ١٥٦ (مائة وستة وخمسين) مليون رطل من هذا المركب الكيميائي - عادة يسمى د.د.ت. - في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها. ولقد تم تعفير العديد من الآلاف من الناس بمادة الد.د.ت. من أعلى الرئس حتى إخمص القدم - فعليا - بدون ضرر ظاهر. ولقد خفضت هذه البرامج أعداد ضحايا الملايا في الهند وحدها من خمسة وسبعين مليوناً في عام ١٩٥٢ إلى أقل من مائة ألف بحلول عام ١٩٦٤. وفي مريلانكا، انخفضت أعداد حالات الملايا من حوالي ثلاثة ملايين إصابة، مع حدوث إثني عشر

لألف وفاة في العام، إلى أقل من مائة إصابة، وبدون وفات على الإطلاق. إلا أن إنتاج هذا المركب الكيميائي المنقذ للحياة قد تم تخفيضه بشدة، وأصبح عديم الاستخدام تقريبا في الولايات المتحدة الأمريكية. والسبب أن الدد.ت. قد تم الحكم عليه بأن خطره محتمل بسبب صموده في البيئة، ولتراكمه في أنسجة الكائنات الحية. وهذه ورطة، فلتأكد أن هناك بشر يمكن إقلاصهم، إلا أن هذا الخلل التكنولوجي [في إحدث التغيير البيئي] سوف يصاحب الاستخدام المستمر لمادة الدد.ت. والحظر على استخدامه يعنى أن الجماهير قد قررت أن المخاطر تفوق المكاسب.

الجازولين والدد.ت. هما مركبان فقط من بين سبعين ألف مركب، أو نحو ذلك، من الكيماويات التي أصبحت منتشرة الاستخدام، وتتراوح هذه الكيماويات من الأسبرين إلى فيتامين C، ومن مسحوق البراغيش إلى المنظفات المنزلية، من قصاصن للذكورون إلى أواني الطهو المنظف بالظفون. إن مستوى معيشتنا يتحدد، ويتم المحافظة عليه، ويجرى تحسينه باستمرار من خلال قدرتنا على التحكم في التفاعلات الكيميائية، وصنع المركبات الكيميائية المفيدة في حياتنا كل يوم. إلا أن الجازولين والدد.ت. DDT هما مثالان ممتازان لأنهما يشيران بوضوح إلى الحقيقة بأن التعامل مع هذه الكيماويات لابد وأن يتضمن قدرنا من المخاطر. ولقد أدركنا حديثا فقط أن تخفيض المخاطر لابد من إعتباره بعدا له نفس الأهمية بالنسبة للتقدم تماما مثل تعظيم فائدة المغنم من التغيير التكني. ولابد أن نتعلم أن نتعامل بحكمة مع معادلة الخطر/ والمكسب.

مخاوف العصر الحديث Fears of the Modern Age

في واقعة حديثة - تم الإعلام عنها بشكل مكثف - وجد مركب تراهي كلورو الإثيلين TCE بأجزاء من المليون في ماء الشرب في خمسة وثلاثين بنرا خلاصا بجانب بالو ألتو بكاليفورنيا [بأمريكا]. ولقد سببت دعوى قضائية إغلاق هذه الآبار، إلا أن البراهين المتوفرة تشير إلى أن هذه الآبار ربما كانت آمنة - فإذا كان الأمر كذلك فلماذا أغلقت هذه الآبار إذن؟

يمكن جزء من الإجابة في التوجس المضطرد في الولايات المتحدة الأمريكية بخصوص الكيماويات وتأثيرها المحتمل في الأفراد. فلجماهير قلق بشأن الملوثات الكيميائية، والمواد المضادة، والنفثات، والنواجج الجائنية، والفضلات، ويختصر من أي مواد كيميائية تنتج مباشرة من التحولات التكنية. وتتبع بعض هذه المخاوف الحالية من نقص علم في المعلومات؛ الخوف من المجهول. وقد أطلق بعض هذه المخاوف التكتليات المثيرة، أو التقارير المبالغ فيها في الصحف والتلفزيون. فيتتاب الكثير من الناس شعور بالمعجز، شعور بأنهم لا رأى لهم في التحكم في هذه المواد الجديدة التي تتحكم البيئة. وهناك أيضا شعور مبهم بعدم ثقة في أولويات ومصالح أصحاب الاستثمارات الكبيرة المتعلقة بإنتاج هذه المواد وتوزيعها واستخدامها.

إلا أن هذه الكيماويات جميعها قد ظهرت في الوجود لترسخ الجودة المرتفعة لحيلتنا، وتحافظ عليها. ولقد قمنا لعمود مضت بالاستمتاع بمنتجاتنا بشار نجاحنا التقني بدون التمعن في الأخطار الممكنة للمصاحبة له، والتأثيرات غير المرغوبة الناجمة عنه. والآن أصبح مجتمعنا فجأة "واعيا كيميائيا"، وأصبحتا حساسين أكثر من اللازم بالنسبة لجميع الكيماويات، بصرف النظر عن المصدر، والكمية، ودرجة خطرها، أو نوايا استخدامها.

واسوء الحظ فإن هذا الخوف قد يؤدي بنا إلى رد فعل زائد، حتى يمكن لمواقف تمثل مخطر دنيا لن تحديد الانتباه والموارد عن مخاطر حقيقية لا بد من تصحيحها والتخلص منها. ولا بد أن نخفف عدم الأمان الكيميائي هذا حتى نستطيع أن نضع على الميزان المناسب في معادلة المخاطر والفوائد. ونستطيع حينئذ أن نستمتع بالمكاسب المتزايدة من عصر الكيمياء، بينما نضمن أننا نحافظ على صحتنا، وخير كوكبنا، وسكانه.

ما هو الشيء السام؟ What is Toxic

"كل شيء سام، الجرعة وحدها تحدد السم". لقد أكد "باراسلوس"، كيميائي القرن السادس عشر، والطبيب، والملاوي - هذه المقولة - وهو ما يأتي إلى فكرنا حين نقرأ أن الوجبة الغذائية الصحية يجب ألا تحتوي على ملح، أو سكر، أو دهن الزبد أكثر من اللازم. إن النيتروجين يوجد بنسبة ٨٠٪ (ثمانين في المائة) من الهواء الذي نتنفسه، إلا أن زيادة النيتروجين أكثر من اللازم لها أثر المخدر، كما يمكن أن تعطي غواصي الأعماق في البحار شعورا خطرا بالانشطاط والخفة، يسمى "انفصام الأعماق" *rapture of the depths*. والسائيم عنصر أساسي لصحة الإنسان والحيوان، إلا أن الزيادة منه يمكن أن تسبب مختلف الاختلالات. فإذا كثرت الزيادة من الملح، والسكر، ودهن الزبد، والنيتروجين، غير صحية، فربما يجب أن نصدق "باراسلوس" بأن كل شيء سام إذا أخذ بكميات زائدة جدا. وهذه الأخبار يمكن أن تكون مرعبة بعض الشيء، حيث أن كل شيء حولنا، وفي داخلنا، كيميائي - شاملا كل شيء نأكله أو نشربه. إلا أن ذلك مطمئن أيضا، لأننا نحن - وكل أنواع الحياة الأخرى - قد نشأنا وترعرعنا في وجود هذه الكيماويات. ولعل استمرار الحياة هو دليل على أن الشرط الموضوع على ملحوظة "باراسلوس" صحيح أيضا - فإن الأشياء التي تكون سامة بجرعات أكثر من اللازم، لا تكون سامة بالضرورة بجرعات صغيرة.

وبهذه الفرضية، فإننا نواجه بسؤالين أساسيين : الأول - لا بد وأن نحدد ما هو مستوى المخاطر التي نواجهها، أي تقدير المخاطر *risk assessment*، ثم بعد ذلك لا بد وأن نقرر ماذا نفعل حيالها أي إدارة المخاطر. *risk management*. وتدرك هيئة حماية البيئة [الأمريكية] بحكمة ذلك كبعدين منفصلين في مسئوليتهم، تقدير المخاطر مرتبط دائما بالتحقق العلمية لمعرفة حول خطر محتمل. وإدارة المخاطر

تتطلب اختبارات من بين بدائل، بالإضافة إلى اعتبارات التكلفة، والتداعيات الاجتماعية . وسوف ننقل كل منها على التوالي.

تقدير المخاطر Risk assessment

في البداية، هناك نوعان من السمية نلقاها، فالكميويات السامة يمكن أن تسبب المرض بمجرد التعرض لها، وهي ما تسمى بالسمية الحادة. وهناك كميويات أخرى ليس لها تأثير مباشر، إلا أنها قد تسبب ضررا لاحقا فيما بعد، وبعد تعرض مستمر على مدى طويل، وهذا ما يسمى بالسمية المزمنة. فطلى سبيل المثال فلين الفوسجين Cl_2CO غاز حاد السمية نتج مصافحة عند استخدام خامد اللهب رابع كلوريد الكربون لإطفاء حريق كهربي، ويسبب الفوسجين الذي يقدر تركيزه بنسبة خمسة أجزاء في المليون مضايقة للعين في غضون بضع دقائق، إلا أن التركيزات التي تزيد عن خمسين جزءا في المليون يجوز أن تكون مميتة. وعلى الجانب الآخر فلين البنزين C_6H_6 مزمن السمية، فلا يسبب بخاره الممتشق بنفس المستوى - خمسين جزءا في المليون - أي تأثير في الحال، إلا أنه لو استشق كل يوم لمدة شهور، أو سنوات، فإنه يمكن أن يسبب انخفاضا في عدد كرات الدم الحمراء - مستوى الهيموجلوبين - وعدد الليفوسيتات في الدم.

ولسوء الحظ، فإنه ليس من السهل الحصول على هذه المعلومات المفصلة، فالطريق الأكثر تأكيدا - إلا أنه الطريق الصعب - هو أن تجعل عددا كافيا من الناس معرضون لمركب كيميائي حتى يتبين أنه آمن، أو حتى يظهر مدى التعرض الذي تبدأ عنده السمية في الظهور. ويوضح فلين الأصعب هو دراسة السمية المزمنة، فالإد من تعرض جمهور عريض جدا، لفترات طويلة، ليصلينا فرصة لإحصائية لإثبات شيء مفيد. وهذا هو موضوع علم الوبائيات.

ما هو علم الوبائيات؟ What is Epidemiology

علم الأوبئة - تاريخيا - هو دراسة الأمراض الوبائية، ناقلة العدوى التي تنتشر بسرعة. إلا أنه يستخدم اليوم أيضا بطريقة إحصائية في محاولة للكشف عن السمية الحادة أو المزمنة، حتى حين تكون التأثيرات في الصحة صغيرة جدا. وعلى سبيل المثال، فلين كلوريد الفينيل CH_2CHCl معروف بأنه مسرطن (مسبب للسرطان). والسبب أنه وجد أن شكلا نائرا جدا من مرض سرطان الكبد - أنجيوساركوما - يتركز إحصائيا في عدد صغير من العمال الذين تعرضوا بشكل مستمر لفترات طويلة لتركيز مرتفع من كلوريد الفينيل يبلغ مئات الأجزاء من المليون. وهنا نستطيع أن نصل إلى النتائج الوبائية الأكيدة بأن هذا المركب الكيميائي له تأثير سام، وأن درجة الخطر لجمهور العامة متناهية الصغر.

ماذا يسبب ماذا؟

What Causes What

لسوء الحظ أن البيانات الوبائية قد يساء تفسيرها، حتى حينما تكون الإحصائيات موثوق بها. أنه يصبح شيئا مختلفا أن نبين (١) - أن سرطان القولون منتشر بشدة في الولايات المتحدة الأمريكية عنه في الهند، و (٢) - أن الأمريكيين يأكلون منتجات ألبان أكثر مما يفعل الهنود. وقبل أن نقفز إلى الاستنتاج أن منتجات الألبان تسبب سرطان القولون، فلابد أن نتذكر أن سرطان القولون يظهر في الصين، وأن مواطني الولايات المتحدة الأمريكية يعيشون أطول كثيرا (في المتوسط) عن مواطني الهند. وبالتالي فبقنا قد نصل إلى النتيجة العكسية. وهو أن تناول منتجات الألبان يسمح للإنسان بأن يعيش عمرا طويلا يكفي لظهور سرطان القولون (نتيجة لأسباب أخرى). ويستطيع علم الأوبئة أن يبين "صلات" وليس بالضرورة "مسببات". ودعابة متخصصي الأوبئة، ذلك أن زيادة التعدد في أوروبا الغربية في القرن العشرين قد انخفض بنفس معدل النقص في أعداد القلق (أبو حديق)، وقد يستنتج القليلون منا أن معدل المواليد ينخفض لأنه لا توجد لقاحات كافية للإجهاض.

حيوانات التجارب Animal Tests

لقد قادتنا هذه الصعوبات إلى استخدام حيوانات تجارب معملية كبديل للأحياء. ويدون مجادلة حول أخلاقيات هذه الممارسة فبقنا نشاهد أنه من بين الحيوانات المستخدمة الفئران الصغيرة، والجرذان، والخنازير الفينية، والقروء، والهامستر، والكلاب، والقطة، والخنازير، وحتى الأسماك. والفئران الصغيرة والجرذان هي أكثر استخداما، ربما لأنها ليست غالية الثمن، وسريعة التوالد، واستخدامها مقبول عموما.

وفي دراسة نموذجية، قد يتم تعريض مجموعات من عدة آلاف من الفئران لجرعتين أو ثلاث جرعات مختلفة من مركب كيميائي معين كل يوم لمدة عامين (بما فيهم مجموعة مرجعية لا تعطى أي جرعة). ويتم بعد ذلك قتل هذه الفئران (لتنضحية بها) هو المصطلح المستخدم)، ويتم تشريح كل فأر للبحث عن الأورام السرطانية. والفرق الإحصائي بين المجموعة المرجعية (جرعة صفر) والمجموعات المعرضة يؤخذ كمقياس للخطر. وقد تظهر هذه التجربة أن ملئجراما واحدا من المادة الكيميائية "س" التي يأكلها فأر يزن نصف رطل كل يوم تسبب أربعة عشر في المائة زيادة في سرطان المعدة. وحتى نقرر ماذا يعني ذلك بالنسبة لنا، فبقنا نفترض عادة أن نميا يزن حوالي مائة وخمسين رطلا - ثلاثمائة مرة أكثر من الفأر المتوسط - قد يحتاج أن يتناول حوالي ثلاثمائة ملليجراما يوميا من المركب الكيميائي "س" نحصل على نفس النسبة المئوية تقريبا -

أربعة عشر في المائة - لاحتمالية حدوث السرطان. ولذلك فإن الجرعات السامة يعبر عنها بمصطلح ملليجرام لكل كيلوجرام من وزن الجسم (mg/kg (ملليجرام/كجم)).

أما بالنسبة للسمية الحادة، فإن المادة تعرف بأنها "سامة" رسمياً إذا ماتت خمسين في المائة من حيوانات التجربة من جرعة مقدارها خمسين ملليجراماً/كجم [من وزن الجسم] أو أقل. وهذه الجرعة - التي تسبب خمسين في المائة في معدل الوفيات - يطلق عليها الجرعة المميتة لتتصف المميتة LD50 (الجرعة المميتة لمعدل وفيات خمسين في المائة من المتعرضين لها). ولذلك فالاستريكنين strychnine يعتبر سماً - فيحتاج الأمر ١.٢ ملليجراماً فقط / كجم من وزن الجسم ليقتل خمسين في المائة من تعداد الجرذان - وعلى الجالاب الآخر، فإن ترائى كلورو الإيثيلين TCE (الذي وجد حديثاً في أبار الماء بتركيزات تقدر بأجزاء من المليون) لا يعتبر سماً حيث يتعين على الفئر أن يأكل سبعة آلاف ومائتي ملليجرام/كجم من وزن الجسم ليحصل إلى مستوى الجرعة المميتة لنسبة خمسين في المائة LD50. وإذا نقلنا ذلك إلى الإنسان، فإن ذلك يعنى أن شخصاً بالغاً، يزن مائة وخمسين رطلاً، لابد وأن يأكل ثلاثة أرطال من ترائى كلورو الإيثيلين TCE كل يوم ليحصل على نفس هذه الجرعة بالنسبة لوزن جسمه. والطفل الذي يزن خمسين رطلاً يتعين عليه أن يشرب أربعة آلاف جالون يومياً من ماء البئر المحتوى على خمسة وعشرين جزءاً في المليون من ترائى كلورو الإيثيلين TCE ليحصل على هذه الجرعة.

وحيث أننا لامتطيع استخدام التجمعات الأدمية عن عمد لإختبار السموم والكيمويات المحتمل أن تسبب السرطان (المسرطنات)، فإن استخدام هذه الحيوانات هو على الأقل توجه منطقي. بل وحتى مع ذلك، فإنها تطرح السؤال الصعب، ما إذا كانت استجابة الحيوان تعطينا تقديراً موثوقاً به للاستجابات الأدمية. وفي كل الأحوال فنحن لاثقون في الحقيقة عملية الفئران بهذه الإختبارات - نحن نضع نصب أعيننا صحة الإنسان الذي أتى من درجة مختلفة تماماً في سلم التطور. ويأتى الشك حين يجب أن نعلم على هذه الطريقة وحدها لإختخاذ قرارات.

وكمثال، فإن المركب ٨٠٧،٢،٢ تتراكلورو بنزو - بارا - داي أكسين (والذي يطلق عليه بعلامة 'داي أكسين') سماً جداً للخنازير الغينية. ولذلك الحيوانات الصغيرة، فإن الجرعة المميتة لنسبة خمسين في المائة LD50 هي ٦ ملليجراماً فقط لكل كيلو جرام من وزن الجسم. وفي تناقض مذهش، فإن الأمر يحتاج جرعة أكبر عشرة آلاف مرة للوصول إلى مستوى الجرعة المميتة لنسبة خمسين في المائة LD50 للهامستر، وهكذا نجد تبايناً شديداً في الاستجابة لسمية 'داي أكسين' من نوع إلى آخر. ونحن لدينا تعرضات أدمية موثقة لهذه المادة، فمن بين أربعة حالة تعرضت بشدة للمركب خلال خمسة وعشرين إلى ثلاثين سنة مضت، فإن أضرار الجلد كانت هي الجروح المؤكدة التي ظهرت، ولم تحدث وفيات تعزى إلى هذا التعرض حتى الآن.

وفي هذه الحالة، فإننا لا نستطيع حتى الآن أن نحدد بشكل مفيد بالجرعة المميتة للذئب الكمين لهلمستر وزنه خمسين جراماً من قياسات على خنزير غيني يزن مائتي جرام، فما بالك بأدمى يزن مائة وخمسين رطلاً. وهذا القدر من اللايقينية [الارتياح] هو جزء من كل قرار تنظيمي لا بد أن نحدد فيه حدود السماح للأدميين حين نتخذ حيوانات التجارب وحدها كمرشد.

جدول ٦ - ١ : مستوى الجرعة المميتة للذئب الكمين تختلف من نوع إلى آخر.

الحيوان	الجرعة المميتة لنصف العينة (مليالجرام/كيلوجرام)
الخنزير الغيني (ذكر)	٦ر
الجرذ (ذكر)	٢٢
الجرذ (أنثى)	٤٥
الفأر	١١٤
الأرنب	١١٥
الكلب	٣٠٠<
ذكر الضفدع	٥٠٠<
هلمستر	٥٠٠٠

هل هناك علاقة بين الجرعة والزمن؟

Is There a Dose-Time Relationship

يبقى هناك سؤال آخر يعقد هذا الموضوع المحير والهام في تقدير المخاطر. ومن الطبيعي أن نتساءل عما إذا كانت جرعة كبيرة من شيء ما سامة في زمن قليل، فهل تكون جرعة صغيرة من هذه المادة سامة أيضاً ولكن على مدى زمني أطول؟ لنفترض - على سبيل المثال - أننا نريد أن نتخلص من مرض تنتشره الجرذان بالمبخر المطهر داي بروميد الإيثيلين $C_2H_4Br_2$ فإن حيوانات التجارب تظهر أن الجرذان قد قتلت باستنشاق ثلاثة آلاف جزء من المليون من هذا الغاز بعد ست دقائق من التعرض له. وإذا كان الأمر كذلك فما هو الوقت اللازم للحصول على الجرعة المميتة عند ثلاثمائة جزء في المليون؟ التخمين البسيط الذي نستطيع القيام

به، هو أنه عند عشر التركيز فإن الأمر يستغرق عشرة أضعاف الزمن - ستين دقيقة - ساعة. وفي الحقيقة، أن هذا الافتراض الخطي الذي توصل إلى تقدير ساعة زمن قريب جدا مما وجد في الاختبارات المعملية. فهل نجعلنا ذلك - إذن - نتكهن بالتركيزات المميتة لفترة تعرض ستة شهور؟ ستة شهور تعني ٤٣٢٠ [أربعة آلاف وثلاثمائة وعشرين] ساعة، وبالتالي فإن نموذجنا الخطي يتكهن بالموت عند تركيزات منخفضة جدا ١٠٠ جزء من المليون (٢٠٠/٤٣٢٠). إلا أنه في هذه المرة، تظهر التجارب أن الجرعة المميتة لنسبة خمسين في المائة LD50 لفترة تعرض ستة أشهر للفران هي خمسين جزءا في المليون. وعند فترات تعرض أطول، تستطيع الجرذان أن تحمل داي كلوريد الإثيلين بقدر أكبر كثيرا مما قدرنا؛ نحو سبعمائة مرة. وفي هذه الحالة فإن الافتراض الخطي قد فشل.

وهذه ليست حالات معزولة، فلقد ذكرنا السليوم من قبل، وهو ضروري - بتركيزات منخفضة - لكل من صحة الإنسان والحيوان. وعند تركيزات مرتفعة، فإن السليوم ينتج تأثيرات صحية خطيرة. ومن المؤكد أن ذلك ينهض النموذج الخطي، الذي لا يعطينا أي فكرة عن التأثيرات المفيدة للسليوم، بل يقودنا بدلا من ذلك إلى توقع أن يكون السليوم ساما عند أي مستوى لو كان التعرض طويلا بدرجة كافية. ولول أكسيد الكربون، وهو سم غادر يعطينا مثالا واضحا آخر، ففى الدم يرتبط أول أكسيد الكربون بالهيموجلوبين ويحول إلى مركب عديم الفائدة كحملل للأكسجين، فإذا ارتبط ما يقرب من ثلث الهيموجلوبين بهذه الطريقة، فإن الضحية تموت. ويحدث ذلك للشخص المتوسط بعد ساعة من التعرض إلى أربعة آلاف جزء في المليون من أول أكسيد الكربون (ضغط جزئي ٣ تور). ومن هذا الدليل، فإن النموذج الخطي سوف يتوقع أن جزءا واحدا في المليون سوف يكون مميتا بعد أربعة آلاف ساعة، أي بعد ما يقرب من ستة أشهر. إلا أن الهواء الجوي العادي الذي نتنفسه طوال حياتنا يحتوي دقما على جزء في المليون من أول أكسيد الكربون تقريبا، ومن الواضح أنه ليس مميتا.

وهناك أمثلة في الاتجاه المخالف أيضا، فالزئبق السائل له ضغط بخار منخفض، حوالى ميلي تور واحد، وتنفسه باستمرار ليس له أثر مباشر في الصحة. إلا أن الجسم لا يستطيع التخلص من الزئبق بكفاءة عند ابتلاعه، فيتم تراكمه بمرور الزمن. وبعد سنوات عديدة من التعرض المستمر، تظهر أعراض عديدة غير مرغوبة، بما فيها عدم الثبات، تورم الكلى، الإرهاق العام، والصداع. وفي هذه الحالة، فإن غياب التأثيرات قصيرة المدى لا يسلي تحذيرا عن المخاطر المزمنة، طويلة المدى، للتعرض الدائم لبخار الزئبق السائل.

وتفترض كل هذه الأمثلة، أننا لابد وأن نكون حريصين حينما نحاول أن نستقريء البيانات حول المواد ذات المخاطر المحتملة. ومن غير الممكن التكهن بدقة بالسمية للتعرض المنخفض على المدى الطويل لمادة كيميائية معينة من مجرد الدلائل حول سميتها عن التعرضات الشديدة لفترات قصيرة.

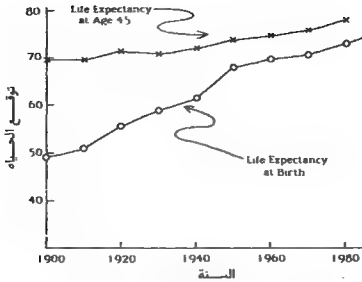
الملخص Summary

إننا نرى أن تقدير المخاطر أمر صعب، وعلى الرغم من ذلك فهو جزء رئيسي من الحفاظ على بيئة صحية. نحن نريد أن نستمتع بمكسب التقدم التقني ولذلك فيجب أن نتعلم أن نقوم الآثار غير المرغوبة المحتملة. ونحن لا نستطيع تحمل مسئولية تجاهل أن شيئاً ما قد يكون خطراً، إلا أننا في نفس الوقت لا نستطيع أن نصاب بالشلل نتيجة عدم القدرة على إتخاذ قرارات أو نتيجة للخوف.

إدارة المخاطر Risk Management

حياتنا اليومية مليئة بالمخاطر، إلا أن هذا ليس موقفاً جديداً، فقد نشأنا في بيئة تهددنا، فالطبيعة تقدم لنا مخاطر مجنّية عديدة: الأعاصير، والزواجع، والإنترابات الجليدية، والزلازل، والفيضانات، والحرائق، والثورات البركانية. إلا أن العديد من المخاطر تم "اختراعها" بواسطة الجنس البشري، بدءاً من الإصابة بأحد الأوبئة التي تولدت في القرون الوسطى نتيجة للنمو العمراني، إلى السقوط من فوق صهوة جوادك أثناء ركوبك لياح متجهاً إلى الحرب. وقامت الحديثة أصبحت أطول وأطول، فهي تتضمن حوادث السيارات، وسقوط الطائرات، وغرق المراكب، والتعرض لهجوم مسلح في حديقة مركزية، والهواء الداخلي، والإصابة بالبرد في قطار الأنفاق الكهربائي. وهناك بعض المخاطر نختار أن نأخذها طوعاً؛ مثل المجازفة بالإصابة بسرطان الجلد بينما نحصل على صبغة الشمس. وأخرى نختار أن نتجنبها مثل تدخين السجائر. وهناك بعض المخاطر نفضل ألا نأخذها، إلا أننا لا نجد طريقة لتجنبها، مثل العيش تحت التهديد المشنوم بالحرب النووية.

ولذلك فإن حجم المخاطر الكلية التي نجلبها يظهر وكأنه في تزايد مع الزمن، إلا أن نظرة واحدة لمقاييس خاص - توقعات الحياة - تؤكد لنا أننا لا نحافظ على حياتنا فقط في هذه المعركة، بل لمنا نتنصر فعلياً. فقد ارتفعت توقعات الحياة بثبات في الولايات المتحدة الأمريكية خلال هذا القرن، وهي مستمرة في الزيادة بمعدل ثلاث سنوات إضافية للعمر في كل عقد. وهذه الإحصاءات الباهرة تستطيع أن تخفف بعض القلق تجاه المخاطر التقنية الحديثة، وتثبت عزمنا للتعامل معها بطريقة يقظة، ورزينة، ومنطقية. وتبدأ معالجة المخاطر بالتفكير حول ما هو "الخطر المقبول"



توقع الحياة في الولايات المتحدة الأمريكية يزداد ثلاث سنوات كل عقد

الخطر المقبول

لاحظ أننا نقترح أن نفكر في "الخطر المقبول" لا أن نقرر ما هو. وذلك لأن قبول الخطر هو شيء شخصي وذاتي إلى حد كبير، وقد يكون عشوائياً أو حتى متناقضاً. فقد يقرر شخص تجنب مخاطر الطيران الشراعي، إلا أنه يقود بمقتطع سيارة بسرعة ٦٠ ميلاً في الساعة دون أن يربط حزام الأمان. وقد يقوم شخص آخر بتخزين السجائر إلا أنه يتحاشى الماريوانا بشدة - أو العكس. وبعض المخاطر نأخذها بدون تفكير لأنها مألوقة. فمساكن كاليفورنيا قد تعودوا على الزلازل، وأهل نبراسكا على الزوابع، ومساكن فلوريدا على الأعاصير. ويستطيع كل شخص - قائل على تحمل التكاليف - أن يتحرك من هنا إلى هناك في طائرات مجهزة بالطواقم نجا، إلا أنها غير مجهزة بمظلات نجا، فمماهي للعوامل النعالة حين يقرر كل منا ما الذي يلقه؟

بينما تتفاوت إجابة هذا السؤال بشدة من شخص إلى آخر، يبدو أن هناك عاملاً واحداً هاماً بعلامة. فإِنَّ أغلب الأشخاص لديهم حساسية عالية بشأن أخذ المخاطر بدون إرفاقهم، فهم يريدون أن يكون لديهم إختيار في هذا الشأن. نفس الشخص الذي قد يختار أن يتزلج في السماء، أو يدخل السجائر، أو يستهلك الكافيين، أو يأخذ حبوب تنظيم الإنجاب، أو مجرد أن يسير طريقاً مزدحماً في منتصفه، قد يتعرض بشدة على الأخبار أن مبيداً قد يوجد في فاكهته الطازجة. فلفاس يشعرون بإحساس أفضل لمجرد تقريرهم لاختياراتهم بأنفسهم. وربما تتجم عصبيتهم الحالية بشأن الكيماويات - إلى حد كبير - من الشعور بأنهم يتعرضون لمخاطر الكيماويات بدون إيداء رغبتهم، وأنها تزداد.

وعلى الجانب الآخر، فإنه من الصعب لأغلب الناس أن يقدروا حجم الخطر، فكيف يقوم أحد بتقييم الأخبار بأن تناول زبد الفول السوداني قد يتضمن خطراً مقداره واحد في خمسمائة ألف بأن يتسبب جزئياً في اليليون (ppb) من محتواها من الأفلاتوكسين في إحداث سرطان؟ وتصبح الأرقام مبهمة في مواجهة الأخبار التي تتعلق باحتمال الإصابة بمرض مرعب. ولكن هناك طريقة يرحب بها أغلب الناس لتقييم المخاطر ويستخدمونها كليل في اتخاذ القرار. وهي أن يقارنوا المجازفة للنتيجة من خطر غير شائع بمجازفة معتادة ومشابهة في النوع. وهذا النوع من المقارنة يفتن بالنسبة لكل منا ما هو للخطر المقبول.

الأخطار القابلة للمقارنة للخطرات Comparable Risks

دعنا نبدأ باختيار كمّي لمقدار أحد الأخطار التي يتعرض لها كل شخص - تقريباً - طوعاً أو بغيره: الركوب في سيارة. فتشير الإحصاءات المراكمة إلى أن الفرصة في أن يقتل الشخص بينما يقود السيارة لمسافة ثلاثة أميال هي واحد في المليون. وهذا يعني أن قاطن البلدة الذي يسير هذه للمسافة يومياً يأخذ مخاطرة سنوية حوالى أربعة في عشرة آلاف. وفي خلال الستين عاماً - فترة حياة مثل هذا الشخص - فإن فرص تعرضه لحادث قتل في السيارة هي نحو واحد في المائة. وهذا المثل المفرد يقول أننا نعرض أنفسنا بانتظام إلى "مخاطرة حادة" مقدارها واحد في المليون، كما نعرض أنفسنا - ربما دون أن ندرك - "لمخاطرة مزمنة" مقدارها واحد في المائة.

والآن، دعنا ننظر إلى بعض المقارنات بين المخاطر المشابهة. فعلى سبيل المثال، منذ عشر سنوات، تم عمل التقديرات الدقيقة للتأثيرات الممكنة لعلبة رش من السوائل المنظفة، والسوائل المبردة على الأوزون في طبقة الاستراتوسفير. والنتيجة في ذلك الوقت هو أن الأوزون سوف ينخفض في العقود القليلة التالية بمقدار عشرين في المائة على الأكثر لو تم الاستمرار في استخدام [مركبات] الكلوروفلوروكربون. وحيث أن الأوزون في طبقة الاستراتوسفير يحمينا من الأشعة فوق البنفسجية، فإن هذا النقص، إذا كان ولا بد وأن يحدث - سوف يسبب زيادة ملموسة في عدد سرطانات الجلد غير المميتة في سكان الولايات المتحدة الأمريكية. وبماذا يمكن أن تقارن هذا الخطر الجديد؟ هل هو كبير أم صغير؟ لدينا الآن قاعدة صلبة للإجابة، فإن الاحتمالية المتزايدة بأن يصاب شخص بمثل سرطان الجلد هذا، هي تقريباً نفس الاحتمالية المتزايدة للإصابة بسرطان الجلد في حال الانتقال من سنان فرائسيكو إلى لوس أنجلوس المشمسة أكثر، أو من بالتيمور إلى ميامي .

ولا تقرر هذه المقارنة الإيجابية على السؤال إن كان الكورونافوروكريون يجب أن يستخدم أم لا، فهذا يعتمد على المكاسب التي يتم فقدها أيضا، ولكنها تسلي شخصا ليس لديه خلفية علمية مقياسا محسوسا لما ينتظره. وتعطى نيار مياه بالو ألتو الملوثة بالتراى كلورو إيثيلين مثالا ثانيا، فهذه الأبلر - المستخدمة لمياه الشرب - قد وجد أنها تحتوي حتى ثلاثة أجزاء فى المليون من تراى كلورو الإيثيلين TCE ، وعند هذا المستوى من التركيز فإن التراى كلورو إيثيلين TCE معروف عنه - من خلال اختبارات حيوانات التجارب - أنه مسرطن ضعيف. فهل هناك خطر مقارن نستطيع أن نستخدمه ليرشدنا؟ تظهر الاختبارات أن ملوث التراى كلورو إيثيلين TCE يقل ألف مرة فى خطره عن شرب حجم مساوى من الكولا، أو البيرة، أو النبيذ، الذى يحتوى كل منها أيضا على مسرطن ضعيف. فكل من الكولا والبيرة - على سبيل المثال - تحتوى على الفورمالدهايد المسرطن ؛ الكولا بنسبة ثمانية أجزاء فى المليون، والبيرة بنسبة سبعة أجزاء فى المليون. وهذه يمكن مقارنتها - بالتالى - بدم الإنسان، الذى يحتوى أيضا على الفورمالدهايد بمقدار ثلاثة أجزاء فى المليون من التمثيل الغذائى العادى تقريبا. وهذه التناقضات تسمح لشخص من العامة أن يقارن - بمذلولات كل يوم - مدى ضخامة خطر التراى كلورو إيثيلين TCE أو ضلالتة فى نيار المياه هذه .

وماذا عن المبيدات الحشرية؟ إن بقايا المبيدات التى صنعها الإنسان موجودة فى غذائنا بحوالى ار (واحد من عشرة) أجزاء فى المليون، ولقد صنف أغلبها على أنها غير مسببة للسرطان. وهنا يمكن إجراء مقارنة مفيدة لوجود المبيدات الطبيعية الموجودة أيضا فى غذائنا ولكن بتركيزات أعلى عشرة آلاف مرة عن المبيدات التى صنعها الإنسان. وهذه المبيدات الطبيعية - الموجودة فى كل نبات - هى كيمويات سامة طورتها الطبيعة لتحصى النبات من الفطريات والحشرات والحيوانات الضارية. ولقد تم اختبار بعضها على الجرذان والفئران ووجد أنها مسرطنة عند جرعات عالية بدرجة كافية: الاستراجول فى البازلاء، والمافورول فى مختلف الحبوب، والبسورالينفات فى البتونوس والكرفس، والهيدراترينات فى عش الغراب، وليزوسيلانيد الأليل فى المستردة [عجينة الخردل]. هذه براهين مفيدة، ذات دلالة، يمكن اعتبارها حين ننظر إلى الخطر الحالى الذى تفرضه المبيدات الزراعية.

ونحن نرى أن المخاطر القابلة للمقارنة، تعطينا مسطرة للقياس سهلة الفهم، تساعدنا على تقرير أى من المخاطر المحتملة جاد بدرجة تجعلنا نجيئ إجراءات التصويب أو المنع. ويساعدنا هذا النوع من البرهان على تصنيف تلك الأخطار الصغيرة التى يمكن تجاهلها حتى نركز جهودنا (ومولردنا) على الأخطار التى تستحق اهتماما وتتطلبه.

من هو الشخص المعرض للخطر؟

Who is at Risk ?

تتعلق إدارة المخاطر بالتوصل إلى اتفاق عام على الموازنة بين المخاطر والفوائد، إلا أنه في بعض الأحيان يختلف هؤلاء الناس الذين يرون أنفسهم في مواقع الخطر عن هؤلاء الذين يهتمون المكاسب، مثلاً، فإن المجتمع ككل يمتنى التخلص من النفايات المشعة بتخزينها بأمان في بعض المناطق البعيدة. ولأسوء الحظ فلا بد من نقل النفايات إلى هناك على شاحنات، والممرور بها خلال مدن عديدة صغيرة على الطريق. والناس الذين يعيشون في هذه المدن هم المعرضون للخطر إذا ما انقلبت شاحنة عند تقاطع مدينتها الرئيسية، ومن المرجح أنهم ينفقون - مع أهل لوس أنجلوس - على ضرورة تخزين النفايات في بعض الصحارى، ولكنهم ليسوا على استعداد للموافقة على نقل هذه المواد الخطرة عبر مدينتهم. وكمثال آخر، فإن العديد من الناس في أوجان، بيوتا، يستمدون في معيشتهم على وعلمهم في المسابك، ويستفيد الناس في كل مكان من المواد المعقدة التي تأتي من هذه المسابك. إلا أن هذه المسابك تقوم بالمساهمة في تلوث الهواء الذي ينتج العطر الحمضي على بعد مائة ميل بعيداً في الشمال الشرقي وفي كندا. ويرى الناس الذين يعيشون في المناطق التي تعاني من العطر الحمضي الأمر مختلفاً تماماً عن هؤلاء الموجودين في المنطقة التي يعتمد اقتصادها على حيوية هذه الصناعات.

ولا توجد إجابة سهلة لهذه المعضلة، إلا أن نقول أن الاهتمامات لكل من المجموعتين لابد من أخذها في الاعتبار عند تشكيل السياسة العامة. ويساعد التعرف على طبيعة المشكلة - بالرغم من ذلك - على رؤية لماذا يجدر مناقشة المواقف المتضادة تماماً بالإقناع بواسطة أسس معقولة ومخلصين في كل من الجانبين.

معالجات الإعلام للانسكابات الكيميائية

Media Treatments of Chemical Spills

يسرد جدول ٦ - ٢ ثلاثة أحداث وقعت خلال عام ١٩٨٣ في منطقة خليج سان فرانسيسكو بالولايات المتحدة الأمريكية. ففي أول هذه الحوادث افتتح كل من التلفزيون والصحف المحلية بيلقهم بالإشارة المضللة "تولوين" - هذا هو ال-T في ال-TNT [الاسم المختصر لمادة التراي نيترو تولوين شديدة الانفجار]. وما لم نقله الصحافة، ماذا كان يصنع كل هذا التولوين في هذه المنطقة. إن التولوين يستخدم بكثافة كمذيب للعديد من المركبات المعقدة مثل الطلاء والدهانات. ونظراً لاستخدامه على نطاق واسع، فإنه يتم نقل أحجام كبيرة من التولوين بقطار خلال مسافات كبيرة، ولقد أصبح يستخدم كبديل للبترين، لأن التولوين أكثر أمناً، فهو أقل

قابلية للاشتعال من البنزين، وضغطه البخارى اقل، كما أن البنزين يعتبر مسرطنا. كل هذه الحقائق - مضافا إليها النتيجة أن أحدا لم يصب - تضيف بهذا لهذه الحادثة غير المرغوبة، إلا أنها لم يتم توصيلها بكفاءة للعلماء.

جدول ٦ - ٢ معالجة الإعلام لثلاثة تسكبات كيميائية

الحادث	عناوين الصحف
عشرة آلاف جالون من التولوين تسربت إلى الخليج	رعب كيميائى يوقف مصب الخليج بالتولوين، وهو ال (T) فى مركب TNT.
مادة جامدة بيضاء تسكبت على الطريق	تكس مرور هائل - الرعب يثقل جسر الخليج
"مادة بيضاء غامضة" وجدت فى الطريق	رعب كيميائى على جسر البوابة

ولقد سبب الحادث الثقى إغلاق جسر الخليج خلال ساعات الذروة [الازدحام]، واحتجزت عشرون ألف سيارة، وأصدت ترتيبات أربعين ألفا من السكان المتجهين إلى العمل، أو إلى المطار، أو إلى المستشفيات، أو لزيارة متحف سان فرانسيسكو للفنون. ولقد ثبت أن تلك المادة البيضاء المنسكبة عبارة عن جبر يستخدم فى صنع الخرسانة، ويتعملل به عمال البناء يوميا. والحادث الثالث فى جدول ٦ - ٢، كان سببا فى إغلاق جسر البوابة الذهبية لمدة ثلاث ساعات. ولقد كان هذا "الرعب الكيمائى" متصلا بحقبة كبيرة من تفوق الذرة التى لابد وأن تكون قد سقطت من فوق ظهر شاحنة. وهذه عبارة عن اثنتين من الإغلاقات الخمسة لهذه الجسور نتيجة التسكبات الكيميائية منذ عام ١٩٨٠. وكما هو فى الأمثلة الثلاثة فى جدول ٦ - ٢، فإن الإغلاقات الثلاثة الأخرى تم الكتابة عنها فى الصحف وفى التلفزيون بالتركيز على أسوأ حوال ممكن. وهذه الكميات الثلاثة كانت أكسيد الحديد (المستخدم كصيفة، وله تركيب الصدا)، وفوسفات الكالسيوم (المستخدم كسماد، وهو أحد مكونات المنظفات)، ومسحوق التلك. ولقد أغلقت حالة مسحوق تلك الجسر لمدة عشر ساعات! ولم يكن هناك فى أى من الإغلاقات الخمسة للجسور مقال للمتابعة الصحفية يطمئن العامة بأنه لم يلحق أذى بأى شخص، وأنه - حقا - لم يكن هناك أى أحد معرض للخطر على الإطلاق.

ماذا نتعلم من هذه الأمثلة؟ لدرس الأول الذى يجب تعلمه هو أن المحررين المنفعين إلى موقع الحادثة ليس من المتوقع أن يكونوا كيميائيين، وسوف يتلقون معلومات استقوها من أشخاص آخرين، مثل الشرطة - وهم ليسوا كيميائيين أيضا على الأرجح - ولكن مسؤوليتهم هو التحرك لمصلحة العامة في مواجهة المعلومات المحدودة لديهم. وهؤلاء المسؤولون في الشرطة لا يستطيعون عمل شيء إلا افتراض أسوأ المواقف الممكنة. وبالتالي فإن تقارير الإعلام عن الاتسكبات الكيميائية سوف تنقل عادة تهلع في تقدير الخطر.

وقد نأمل - على الرغم من ذلك - أن يشعر المراسلون الصحفيون بمسؤولية كافية لتجنب التعبيرات المفضة بالخوف، وغير المبررة، (مثل TNT). وقد نتوقع أن يقولوا لنا فيما تستخدم هذه الكيمويوليت (بمجرد التعرف عليها) وأن يخبروا العامة - فيما بعد - بأن هذه الواقعة - على الأقل - لم تسبب أى خطر حقيقى للجماهير.

لما بالنسبة للمسؤولين، فقد قاموا بما يجب عمله، ففى ظروفنا الاجتماعية لا بد من التصرف مع كل مسحوق أبيض وكأنه سام - مثل سيليند الصوديوم على سبيل المثال، وما يجب أن نفعله لمعاونتهم هو أن ننظر قداما لتجنب تكرار ذلك. وكيف كان يمكن معالجة هذه الاتسكبات بعد المثال الأول؟ أولا، فإن غطاءا من البلاستيك حين يوضع فوق البقعة المنسكبة سوف يقلل من انتشارها بالهواء المنفعل. وعندئذ يستطيع عمال الجسر الذين يرتدون أغطية غبار دقيقة المصم معص المادة الصلبة لتجميعها فى كومة لإزالتها بواسطة شاحنة نظافة مزودة بشفاف تطهير.

والعودة من الجسور إلى منظور أكبر، فعادة ما يكون رجال الإطفاء، ورجال الشرطة، هم أكثر من غيرهم الذين يتعاملون مع التداعيات الآتية للاتسكبات الكيميائية. فلا بد أن يتلقى هؤلاء الأشخاص تدريباً نوعياً على كيفية التعامل مع الاتسكبات الكيميائية (ومعظمهم يتلقون فعلا هذا التدريب). ولا بد أن يكون هناك تأكيد خاص على التعامل مع المخزون الصناعى، والمنتجات الكيميائية المستخدمة محليا. إن تنظيم برنامج دراسى فى الكيمياء وإنشاء مختبر فى أقسام الإطفاء قد يكون له فائدة لا تقدر، ويجب أن يكون مقياسا طبعيا للتقدم فيها.

استخدامات الكيمويوليت على نطاق واسع

Large-Scale Uses of Chemicals

يحمل أى نشاط إنسانى على نطاق واسع إعتبارات خاصة معه، فبينما قد تكون احتمالية الحصول على ناتج غير متوقع، وغير مرغوب منخفضة تملأ، فإن الحقيقة التى تتمثل فى أن أعدادا كبيرة من الناس قد تتأثر لا بد وأن تسيطر على تفكيرنا. ومن الواضح أن هذا الاعتبار الخاص ينطبق على الحرب النووية، أو انصهار المفاعلات، أو الهندسة الجينية. ولقد تم إثارة هذه الاعتبارات أيضا باستخدام مواد كيميائية معينة على نطاق

واسع. ولقد ناقشنا في السابق - الفصل الثاني - التأثير الكوني المحتمل من استخدام الكلوروفلوروميثان بشكل متسارع في مطابخ الرش، ومبردات التكييف الهوائي. ويعطى الاستخدام العالمي المنتشر للدبت. حالة تاريخية ثاقبة غنية بالمعلومات سوف تتم مناقشتها هنا. كما نفع الحوادث الصناعية على نطاق واسع في هذا التصنيف أيضا.

إن التعامل مع أغلب الاتسكبات الكيميائية - واحتوائها - يتم بطريقة جيدة. إلا أنه قد حدثت - وستظل تحدث - حوادث صناعية نادرة، إلا أنها خطيرة، وقد تصل إلى حد الكارثة. وعلى الرغم من أن الأخطار المتوقعة لا تقارب التأثير الممتد لقرون - ولواسع النطاق عالميا - لحوادث تصهار مفاعل تشيرنوبيل، إلا أن بوبال، والبقة الكيميائية الحديثة في نهر الراين تذكرنا بأن العمليات الصناعية على نطاق واسع تسبب مخاطر حقيقية للعامة. وهناك حادثتان على نطاق واسع قد حدثتا خلال السنوات العشر الماضية، تم فيهما تعريض جموع غفيرة من الناس للخطر. حدثت إحداهما في سفيزو بإيطاليا في عام ١٩٧٦، والأخرى في بوبال، بالهند، في عام ١٩٨٤. وأحدث كل من هاتين الكارثتين تستحق المراجعة.

سفيزو والداي أكسين

Seveso and Dioxin

قامت شركة كيميائية إيطالية - سويسرية؛ جمعية ميذا الكيميائية الصناعية، أنونما (ECME-SA)، بتصنيع المبيد الفعّال ٢٠٢٠٢ - تراي كلورو حمض فينوكسي أالستيك (2,4,5-T) بكميات كبيرة في مصنعها بشمال إيطاليا، بالقرب من مدينة سفيزو. وهذا المبيد المنتشر الاستخدام عالميا لزيادة التمثول الغذائي مصنوع من مركب أبسط هو ٢٠٢٠٢ - تراي كلوروفينول (TCP) وفي عملية تصنيع التراي كلوروفينول TCP تتكون شوائب غير مرغوبة بكمية صغيرة. ولقد سبقت في هذا الفصل دراسة هذه الشوائب: ٨٠٧٠٢٠٢ ترايكلوروداي بنزو - بارا - داي أكسين، المعروفة بالاسم الشائع "داي أكسين"، نظرا لسميتها الشديدة لبعض الحيوانات الصغيرة، وتأثير الفصل القوي بسميتها (انظر جدول ٦ - ١).

ولقد بدأت هذه الحادثة التي وقعت على نطاق كبير في مصنع جمعية ميذا الكيميائية الصناعية ICME-SA في يوليو من عام ١٩٧٦ عندما أغلقت مياه التبريد لمفاعل كيميائي يصنع التراي كلوروفينول TCP، وارتفعت الحرارة والضغط إلى أن فتح صمام أمان ليطلق محتويات المفاعل في الهواء الجوي فوق منطقة مكتظة بالسكان. ولقد تم تقدير أن المفاعل يحتوي على أرطال عديدة من شوائب الداي أكسين.

وربما يكون الداء أكسين هو المركب الذى توجد له أكبر كمية من التيفات فى الدراسات الوبائية، وأكثرها منهجية، من بين الكيمويات السامة التى اكتسبت سمعة سيئة خلال العشرين عاما الأخيرة. فمنذ عام ١٩٤٩، حدثت ثمانى حوادث صناعية كبيرة، شملت اثنتان منها شركات أمريكية. وبين جدول ٦ - ٣ أن شائعة وبتين وثلاثين عملا قد تعرضوا للإصابة، فعلى ثلثا العدد - نتيجة لذلك - من الكلور لكن، [حب الشباب الناتج من التعرض للكيمويات المحتوية على الكلور] وهو أذى جادى كرهه جدا، ولقد عانى عدد قتل من إختلال وظائف الكبد، وإرتفاع مستويات التليد [لدهن] والكلورستيرول فى الدم، والتلف العصبى. ولقد شفيت كل هذه الحالات بالقتريج. ومن المدهش أن من بين الأربعمائة وبتين وتسعين عملا الذين تعرضوا لهذا الفتا قبل عام ١٩٦٤ (٢٢ عاما مضت) فإن أعداد الأشخاص الذين توفوا (واحد وستين) شخصا، وهو ما يشكل نسبة تفل ثلاثين فى المائة عن الوفيات المتوقعة [من الأسباب العادية]. ولا يخلص أحد بالطبع إلى أن الداء أكسين يطول العمر، إلا من الصعب استبطان أن له تأثير مميت على الأميين.

وتلخيص النتاج من حادث سفيزو الذى تمت الكتبة عنه بشكل واسع، فإن الفتات من أهل المدن والعاملين فى جمعية ميذا الكيميائية الصناعية ICME-SA تم إختلاؤهم، وقد تعرض العديد منهم بشدة للمادة الكيميائية التى أطلقت فى الجو. وقد أن سبعة وثلاثين ألف شخصا قد تعرضوا للفتا بدرجة بسيطة. ولقد تم متابعة صحة الأشخاص الخمسمائة - الذين تعرضوا لأكثر قدر من الفتا - بعناية، ولم تحدث حتى اليوم حالات وفاق، أو إجهاض لا يرادى، أو تشوهات فى الولادة تعزى لهذا التعرض. ولقد قتلت حيوانات صغيرة، وقوارض، فى مدينة سفيزو. وكان التخلص من واحد وأربعين برميلا من التفتيات السامة من عمليات التنظيف مسموعا فى الأخبار الأوروبية لعدة أسابيع تالية، وتم التعاقد مع شركة فرنسية للتخلص من التفتيات لتقوم بنقل البراميل من إيطاليا إلى موقع مرخص به للتخلص من التفتيات فى ألمانيا الغربية. وعقدت بدأت ملحمة غريبة للبراميل الواحد والأربعين، سببتها حقيقة أن الجميع يريدون التخلص من التفتيات، إلا أنه لا يوجد أحد يريد مرورها فى مدينته، ناهيك عن تخزينها بالقرب منها.

وتلقد لقي الداء أكسين اهتماما كبيرا، فى كل من قاعات المحاكم والصحافة. ويقطع فإن أحد العوامل كان السمية النافعة والموتقة جيدا فى الخزائير الفنية والقران، مقرونة بالحقيقة أن هناك بعض الأضرار المؤكدة - وإن كانت فى أغلب الأحوال مؤقتة - بالنسبة للأميين بسبب التعرض الشديد لهذا المركب. وقد يكون مقيدا بإظهار أن "الخطر المزمّن" لأى شخص - حتى بالنسبة لهؤلاء الذين يعيشون بالقرب من مصانع الترى كلورو فينول TCP الكيميائية - لا يذكر بالمقارنة بالخطر المزمّن عند قيادة السيارة، أو تخزين السجائر، أو أكل شطائر من زبد الفول السودانى، أو شرب البيرة أو النبيذ. إلا أن هذه أخطار مألوقة واختيارية، وكما قلنا من قبل فإن العامة حواسون بدرجة غير عالية لأى مخاطر يتعرضون لها رغما عنهم.

جدول ٦ - ٣ : الحوادث للصناعية المسببة للتعرض للداي أكسين(١)

عدد الماملين		عدد حالات		الوفيات	
التاريخ	المعرضين	الموقع	كلوراكين	الحالات المتوقعة	الأعداد التي لوحظت
١٩٤٩	٢٥٠	نيترو، جنوب فيرجينيا	١٣٢	٤٦٤	٣٢
١٩٥٣	٧٥	لودفيجسافن - ألمانيا الغربية	٥٥	١٨	١٧ (ب-ج)
١٩٦٣	١٠٦	أمستردام - هولندا	٤٤	١٣	٨ (د-)
١٩٦٤	٦١	ميدلاند - ميتسجان	٤٩	٢٨	٤
١٩٦٥ - ١٩٦٦	٧٨	براج - تشيكوسلوفاكيا	٧٨	??	٥ (أ، ب-ج)
١٩٦٦	٧	جرونيل - فرنسا	٢١	??	??
١٩٦٨	٩٠	دريششير - المملكة المتحدة	٧٩	??	١
١٩٧٦	١٥٦	سفيرو - إيطاليا	١٣٤	??	طبيعي أ، ب-ج
المجموع		٨٢٣	٥٩٢		

- أ - جميع الحوادث في المصانع التي تصنع ترأي كلوروفينول TCP ويمثل للداي أكسين شوتب غير مرغوبة
- ب - عدم قدرة على التحرك، إرهاب، أمراض عصبية
- ج - تلف الكبد
- د - ارتفاع مستويات الكولسترول في الدم

بويل وميثيل الأيزوسيانات

Phopal and Methyl Isocyanate

- قرب منتصف ليلة الأحد ٢ ديسمبر ١٩٨٤، أخذ السكان النقاء بالمنطقة السكنية التي يطلق عليها جيه -
- بي - تاجار، إلى النوم غير مدركين المأساة التي تكاد أن تصينهم. فقد احتلوا كواخا وعشما في المدينة

السكنية المزدحمة المبنية في نطاق الأمان المحيط بمصنع 'يونيون كاربيد' على حدود بوبال الخارجية. وبوبال هذه بلدة بها ثمانمائة ألف نسمة وهي عاصمة الولاية الزراعية ملاهيا برفاش، أكبر الولايات في الهند. ولقد أقيم مصنع 'يونيون كاربيد' بالقرب من بوبال لتصنيع المبيدات، أحد العناصر الأساسية 'للثورة الخضراء' في دولة تحاول التحكم في أكثر مشكلتها القومية الرئيسية: الجوع وسوء التغذية.

وتوجد لهذا المصنع ثلاثة صهاريج تخزين كبيرة، مدفونة في بطن الأرض، تحوى على السائل المتطاير والسام مثيل الأيزوسيفات، والذي يعتبر المادة الأولية للحديد من المبيدات الفعالة. وفي ساعة متأخرة من ليلة ٢ ديسمبر، وجد العاملون في فترة نهاية الأسبوع بالمصنع أن الضغط في أحد هذه الخزانات - رقم ٦١٠ - منخفض بدرجة غير عادية. وبعد ذلك بدلت الحرارة والضغط في الخزان ٦١٠ يرتفعان، ولقد تقلم هذا التطور الخطر نتيجة أن وحدة التبريد الوقية ربما تكون قد أغلقت. وذعر رجال المصنع حين بدلت درجة الحرارة ترتفع بشكل حاد، وارتفع ضغط البخار للسائل المتطاير عاليا حتى مزق أولا أسطوانة الأمان ثم صمم تفريغ صمم لمعالجة مثل هذه الأزمات. إلا أن خط التهوية إلى برج الاحتراق - حيث يتم حرق هذه المخرجات إلى نواتج غير ضارة - كان قد تم إغلاقه للإصلاح. ولقد مر تيار الغاز الجارف في منظفات كيميائية - تهدف إلى معالجة أى مثيل ايزوسيفات ينطلق دون معالجة في برج الاحتراق (الذى كان لا يعمل في ذلك الوقت) - وغمرها. ولم تعمل الرشاشات ذات الضغط والمصممة لتكون 'ستارة مائية' فوق مثل هذا التسرب لأن ضغط الماء كان منخفضا جدا.

وفي فاجعة مقترنة، أطلق صهاريج التخزين ٦١٠ على أهل جيه - بى - ناجار ولحدا ولربح ملنا من غاز مثيل الأيزوسيفات اللائح الرنة. وحملت الرياح الساحلية المميتة جنوبا نحو محطة القطار التى يحيط بها مجتمعها الخاص من سكان الأكواخ. وقبل أن تنتهى هذه الليلة الرهيبة، فإن نحو أربعة عشر ألف من سكان بوبال الثمانمائة ألف كانوا قد تعرضوا بشدة للغاز، ومات - في غضون الساعات القليلة الأولى - ربما ألف وخمسمائة رجل وامرأة وطفل. وبدون منازع، فقد شهد العالم أسوأ تعرض جماعي للكيمويات السامة منذ الحرب الكيميائية المتعمدة في الحرب العالمية الأولى. ومازالت تصالحيبا كذا عيالت هذا الحادث المأساوى، حيث تعمل كل من المجتمعات والصناعات الكيميائية حول العالم على التكد من عدم حدوثه مرة أخرى.

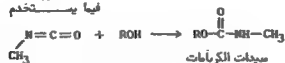
الكيمياء وراء بوبال *The Chemistry Behind Bhopal*

مثيل الأيزوسيفات (MIC) سائل متطاير، فعال، وسام، وقابل للاشتعال. فهو يظلى عند ٥٣٩ سلسيوس، ويبلغ ضغطه البخارى تقريبا نصف الضغط الجوى عند درجة ٢٠ سلسيوس. وهو لا يشحن إلا في وعاء مصنوع من الحديد غير القابل للصدأ، أو المبطن بالزجاج، تحت ضغط مرتفع قليلا من النيتروجين الجاف

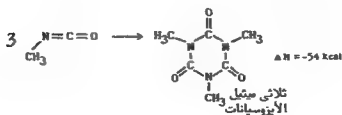
لمنع دخول الرطوبة الموجودة في الجو. وفي حالة التخزين في أوعية كبيرة، لابد وأن يبرد، والأفضل أن يكون ذلك عند درجة صفر مئوس.

وهذا الغاز سام للجرذان بجرعة مميّنة لنصف العينة [المتعرضة] LD50 مقدارها واحد وعشرين جزءاً في المليون لماعتين من التعرض، وخمسة أجزاء في المليون لأربع ساعات من التعرض. وفي عام ١٩٦٥، تم تعريض أربعة من المتطوعين في ألمانيا الغربية (عندما كان ذلك مازال مسموحاً به) لمستويات تعريض منخفضة من ميثيل الأيزوسيانات MIC. وعند مستوى ٤ جزء من المليون لم يشعر أى من المتعرضين بالغاز، إلا أنه عند مستوى جزئين في المليون كان هناك احتياج [حرقان] في الألف وتبليت عيونهم. وعند واحد وعشرين جزءاً في المليون أصبح الحرقان شديداً جداً ولوقت الاختبار، ولم تكن هناك آثار مزمنة بقلية. وعندما تتلامس المياه مع ميثيل الأيزوسيانات MIC فإنها تتفاعل معه بسرعة لتكون مثiol الأمين وثاني أكسيد الكربون. ويطلق التفاعل حرارة، ولذلك إذا لم يكن هناك تبريد فإن الحرارة ترتفع وتزداد سرعة التفاعل. وحين ترتفع درجة الحرارة (أو في وجود حفاز مثل الحديد، أو النحاس، أو القصدير، أو الخارصين) فإن ميثيل الأيزوسيانات MIC يتفاعل مع نفسه ليكون مركب ثلاثي الجزيء يطلق هو الآخر حرارة، وترتفع درجة الحرارة أكثر، وتزداد عجلة التفاعل. ويكون لهذه التفاعلات غير المرغوبة لآثار خطيرة كالهروب الحراري، وبالتالي فإن التعامل الآمن مع ميثيل الأيزوسيانات MIC يتطلب تحكماً دقيقاً في الحرارة وتجنب الرطوبة، واستخدام أوعية شديدة النظافة (لتجنب وجود الحفازات).

ميثيل الأيزوسيانات
فيما يستخدم



فيما لا يستخدم



ومع كل هذه الخواص الخطيرة، لماذا يستخدم أى شخص ميثيل الأيزوسيفلات MIC، ناهيك عن تخزين أربعين طناً منه فى صهريج تخزين واحد؟ وتتمثل قيمة ميثيل الأيزوسيفلات MIC فى أنه يتفاعل بسهولة مع الكحولات ليكون مركبات الكلوراماتات، وهى مبيدات فعالة جداً. فهى تستخدم من قبل شركة يونيون كاربيد لتصنيع المبيد مسيفين، (١ - نافتيل - ن - مثيل كربامات 1-naphthyl-N-methyl carbamate)، وكذلك من قبل شركة شل لصنع المبيد نودرين (ميثونيل) وبواسطة شركة دى بونت لصنع المركب لينات، وبواسطة شركة FMC لصنع فورودون (كلوبو فيورن).

ويوجد أكبر مصنع لإنتاج ميثيل الأيزوسيفلات MIC لشركة يونيون كاربيد فى استكتوت، غرب فرجينيا بالولايات المتحدة الأمريكية (هو أكبر من مصنع بوبال عشر مرات). ونظراً لأهمية المبيد فى زيادة التموين للغذائى لتعداد الهند البالغ سبعمائة مليون نسمة، فقد أنشأت شركة يونيون كاربيد بالقرب من بوبال أكثر مركز للبحوث والتطوير للمبيدات تتقدم فى كل أسيا. وبالإضافة إلى ذلك فقد قامت شركة يونيون كاربيد ببناء المصنع فى بوبال حتى يمكن للمبيدات المطلوب استخدامها فى الهند أن تصنع فى الهند، بواسطة أشخاص هنود.

الضحايا The Victims

بعد مرور عام على حادثة بوبال، كان بيان الوفاة الرسمى الحكومى قد وصل إلى ١٨٠٠ (ألف وثمانمائة) شخص، على الرغم من أن هذا التقدير يمكن أن يكون منخفضاً بمقدار خمسمائة إلى ألف شخص. ومن بين الضحايا الأكثر تعرضاً، كان ضرر الرئة هو الأكثر ظهوراً، وكان ضرر العين يشفى عموماً، بينما كانت اختلالات وظائف الكبد منتشرة (ويرجع ذلك - جزئياً - إلى مضاعفات سببها الأدوية التى تم تعاطيها للعلاج). وفى الجموع التى تعرضت للحادث - والتى يبلغ معدل وفياتها الطبيعى مئتين وخمسين) شخصاً فى الشهر - تم تسجيل الوفيات بمعدل مئتين وخمسة وستين شخصاً فى الشهر. ولم يتم تسجيل أى تشوهات فى الولادة ناتجة عن التعرض للغاز.

Lessons to be Learned تعلمها

تتحتمس الحكومات فى الدول النامية بعامة - بل وتصير أحياناً - على أن يتم تصنيع المنتجات الأساسية فى داخل حدود الدولة. وتفرض بعض الدول حصصاً محلية كبيرة للملكية، كما تطلب تطبيق هندسة وتركيب محليين، يشرف عليها موظفو تشغيل وصيانة محليين. ويمكن أن تؤثر هذه المتطلبات فى الأمان بشكل معاكس نظراً للاختلافات الحضارية فى توجهات العمل، وإدراك المفاهيم الصناعية، والاستجابة للتدريب. وربما تكون

بعض هذه العوامل قد ساهمت في حجم كارثة بوبال. وسواء أكان الأمر كذلك أم لم يكن، فإن هذه مشاكل حقيقية يجب التعرف عليها ومعالجتها بفاعلية بينما نحن نولى اهتماما مناسباً للحساسيات الوطنية.

والأكثر شيوعاً، هو أن هذه الكارثة تجذب اهتماماً حاداً لأهمية الأمان في العمليات الكيميائية، فلتبدأ من فرض نطلق أمان حول المصنع الكيميائي، كما يجب توخي الحرص في اختيار موضع المصانع الكيميائية. ويوجد الآن وعي متزايد في المجتمعات القريبة من المصانع الكيميائية، ولقد استجابت العديد من الصناعات الكيميائية [في أمريكا] لهذا الوعي ببرامج اتصال نشطة تشرك بشكل مباشر المواطنين المحليين قاطبة. وتؤدي هذه المحاولات إلى خطط استعداد محسنة لمواجهة مختلف مواقف الأزمات التي قد تطرأ.

ولعل أهم الدروس المستفادة في بوبال هو - على أي حال - أن المواد الكيميائية الوسيطة للخطرة على وجه الخصوص يجب ألا تخزن بكميات كبيرة دون ضرورة. ويجب تصميم العمليات الإنتاجية لصنع هذه الوسائط عند وقت الاستخدام، وبالكميات المطلوبة فقط. وهذا هو مبدأ احترام الوقت المتبع في أي مختبر بحوث كيميائي، ومن باب أولى أن يكون أكثر أهمية حين يتعلق الأمر بأرواح العديد من الناس وصحتهم.

قصة الـ DDT The DDT Story

لقد كانت البداية في عام ١٩٣٩ حين قام كيميائي سويسري - بول مولر - بتخليق داي كلورو داي فينيل ترائي كلورو الإيثان (DDT). خلال الاستكشاف المنهجي لمبيدات جديدة، وفي الاستخدامات الأولية ظهر الـ DDT. كمركب معجزة، فقد كان فعالاً جداً ضد مجال واسع من الآفات الحشرية، ولا يوجد له مشاكل السمية الحادة المصاحبة لمركبات الرصاص أو الزرنيخ المستخدمة بشدة في ذلك الوقت.

الفوائد Benefits

استخدمت الولايات المتحدة الأمريكية الـ DDT. للمرة الأولى بكتلة في عام ١٩٤٤ خلال الحرب العالمية الثانية لتتمتع وباء التيفوس المتزايد بين القوات وجموع المدنيين في إيطاليا. ويتم نقل التيفوس بواسطة قمل الجسم، ولقد تم تخفيف آلام الناس من قمل الرأس إلى إخمص القدم - فعلياً - بالـ DDT. للتخلص من هذه الآفات. ولقد تم وقف الوباء ومنع خسارة هائلة محتملة في الأرواح البشرية.

وفي ضوء هذا النجاح الكبير، تم استخدام الـ DDT. ضد بعوضة أنوفيليس التي تنشر الملاريا في العديد من أرجاء الكون. وقبل استخدام الـ DDT، كانت الملاريا مسئولة عن حدوث ما بين مليونين إلى ثلاثة ملايين وفاة على مستوى العالم سنوياً، ومعقاة مستمرة، ومتكررة، لأعداد تزداد عن ذلك كثيراً. وبعد عقد من الاستخدام، تم التخلص من الملاريا على أنها الوباء الرئيسي المهدد للوجود الأثني في دول عديدة. ففي الهند،

تم تخفيض حالات الملاريا من ٧٥ (خمس ومبعين) مليوناً في عام ١٩٥٢ إلى مائة ألف في عام ١٩٦٤. وفي الاتحاد السوفيتي، تقلص عدد الحالات [المصابة بالملاريا] من خمسة وثلاثين مليوناً في عام ١٩٥٦ إلى ثلاثة عشر ألف في عام ١٩٦٦. وفي سريلانكا - في نفس هذه الفترة - تقلصت ضريبة الملاريا من اثنتي عشر ألف حالة وفاة سنوياً إلى صفراً. ولقد أسست منظمة الصحة العالمية بهيئة الأمم المتحدة بهذا المركب الكيميائي المدهش لإنقاذ ما يقرب من خمسين مليون نسمة من الملاريا فقط. ولقد منح الدكتور بول موللر جائزة نوبل في الطب لعام ١٩٤٨ لهذا الإنجاز.

The Risks المخاطر

لسوء الحظ، فإن القصة لا تنتهي هنا، ففي عام ١٩٧٢ وضعت هيئة حماية البيئة EPA حظراً على استخدام الدددت. في الولايات المتحدة الأمريكية. وتعتبر كيفية المواقفة على ذلك الحظر قصة نجاح في حد ذاتها، حيث أنها تبين أهمية رصد البيئة حين نراقب التأثيرات الجانبية غير المتوقعة للمواد الكيميائية المستخدمة على نطاق واسع.

ولقد أدرك العلماء من قبل - في عام ١٩٤٦ - أن الدددت. يتم تخزينه في الأنسجة الدهنية من الجسم ويظل هناك لفترات طويلة بشكل غير عادي. والحيوانات (بما فيها البشر) والسماك هي منظومات ماقية بشكل غالب، فهي تنقل المواد وتتخلص منها من خلال سوائل ماقية. إلا أن الهيدروكربونات الكلورية [المحتوية على الكلور] مثل الدددت. لها دوابية منخفضة بشدة في الماء (نحو جزئين في البليون)، ولذلك فإنها تذوب تفصيلياً في الأنسجة الدهنية وتتركز فيها. فيظهر الدددت. على سبيل المثال بسرعة في دهن الزبد من لبن ثدى الأم. ولقد استجابت هيئة حماية البيئة EPA بشكل مناسب لهذه المعلومات المحيرة، وذلك بالبحث عن الحدود لمستويات أمنة مقبولة للدددت. في لبن الأبقار وأغذية أخرى. وتوخياً للحذر، فقد حددت هيئة حماية البيئة EPA في البداية الحد "الأمن" بصفر. إلا أن وضع أى حدود "أمنة" عند الصفر يخلق مشكلة من نوع آخر، فهذا يعنى أنه حتى يمكن الحكم على عينة من اللبن بأنها أمنة، فإنه لا يجب اكتشاف الدددت. حتى حدود الاكتشاف الممكنة لأكثر طرق القياس المعروفة حساسية. وبالتالي، فإنه حين تحسنت طرق الاكتشاف، فإن معنى المستوى "الأمن" تغير. وحدود الصفر ترتبط دائماً بالأمان بتقنيات الكشف بدلاً من أحسن تقدير للخطر. ولهذا - وأسباب أخرى - فإن مستوى الصفر لم يكن ممكناً الحصول عليه، ولذلك فقد غيرت هيئة حماية البيئة EPA حد الأمان المقبول "إلى ٠.٥ (خمس مائة) جزءاً من المليون.

وبعد ذلك - بمرور الوقت - بدأ يتضح أن الددنت. لا يتحلل بسهولة في البيئة. وحين أصبحت طرق الاستكشاف أكثر رصداً، أصبح من الممكن تقدير أن المبيد ربما يتناقص - بعد عقد من الاستخدام - إلى ٥٠ (خمسين) في المائة فقط. إما بالتحلل أو بالانتقال إلى مكان آخر.

وفي النهاية، تراكمت الدلائل حول كيف ينزع الددنت. إلى التركيز متجاوزاً السلسلة الغذائية. فحين تم رش أشجار الدردار، نجم عن ذلك وجود مائة جزء في المليون من الددنت. في التربة المحيطة، ومائة وأربعين جزءاً في المليون في دود الأرض في التربة، وأكثر من أربعمائة جزء في المليون في أبو الحناء الذي يتغذى على هذه الديدان. ولقد كانت نتائج هذه التركيزات في الطيور - خاصة الأنصاف الأكبر والضارية - مؤذية إلى حد كبير. فعلى ما يبدو فإن الددنت. يتدخل مع القدرة التناسلية للطيور بأن يجعلها تنتج بيضاً له قشرة رقيقة إلى حد خطير. ولقد قاربت بعض الأنصاف (السلالات)، مثل النسور الجرداء، والصفور الرحال على الانقراض بسرعة حيث أن هذا الخطر الجديد قد أضيف إلى الاكتمالات الأخرى التي يقوم بها الإنسان على مستعمراتها.

ولقد بلغت ذروة إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية وحدها من الددنت. مائة وستة وخمسين مليون رطل (في عام ١٩٥٩). ومنذ أن بدأ استعماله، فقد استخدم بكثافة شديدة حول العالم لدرجة أنه لم يعد هناك جزء من الأرض بقي دون أن يمس، ولقد تم اكتشافه في دهون أهل الأسكا الأصليين في الأملكن البعيدة، كما تم اكتشافه كذلك في البطاريق والثوراس في القطب الجليدي. وبالإضافة إلى ذلك، فإن بعض الحشرات والأقلام أصبحت مقاومة للددنت. بعد استخدامه لفترات طويلة، كما تم القضاء عليها على بعض الحشرات المفيدة بدون قصد.

معادلة الخطر والفائدة

The Risk Benefit Equation

نحن نرى هنا تطوراً لحالة مثالية لقضية الخطر والفائدة في البداية، يتضح أن المكاسب قصيرة الأمد عظيمة، (في هذه الحالة - تقبلاً الأرواح الإنسانية)، ولا يوجد ثمن معروف يفوق هذه المكاسب. إلا أنه بالرغم من تحقيق هذه المكاسب المتوقّعة، فإن المتابعة الدقيقة قد كشفت اختلالات بيئية كانت متفشية في كل مكان بدرجة لا يمكن تجاهلها. وعلى الرغم من أنه لم يظهر مريض أذى واحد أعزى مرضه للتعرض للددنت.. إلا أنه من الواضح أن بعض خواص هذا المركب غير متسقة مع رغبتنا في الحفاظ على العالم من حولنا، مثل درجة ثبات الددنت. الهائلة، وحركيته، وقابليته للامتصاص في الأنظمة الحية. إلا أنه في نفس الوقت الذي عملت فيه هذه المشاكل الخاصة ضد استخدامه المستمر، فإنها حدثت الخواص المطلوبة في البديل. وهذه موجودة الآن. فهناك المبيدات المختصة بدرجة أكبر بأنواع بذاتها، وهي أيضاً غير سامة عند التعرض

الأذى لها، وتحتل في البيئة بعد عدة أيام أو عدة أسابيع. وبينما أُنقذ الددنت. ملايين من حياة البشر فإنه كان يقودنا أيضا إلى حلول أفضل لمعالجة الخطر والوقاية.

الخلاصة Conclusion

أكثر الرسائل دوبا - والتي تتبع من ذلك - هي أن تقدير المخاطر عمل صعب. ولقد أخبرنا بلارسلوس أن كل شيء سام، والجرعة وحدها هي التي تحدد السم. إلا أنه من الصعب جدا تحديد الجرعة. فالتجارب على البشر غير مسموح بها. وهناك شك في مدى كفاية تطبيق نتائج الاختبارات على حيوانات التجارب بالنسبة للبشر. وتظهر دراسة علم الأوبئة الترابط بين هذه النتائج، ولكنها لا تظهر أسبابها بالضرورة.

هناك أيضا عناصر قوية وإن كانت غير موضوعية، فالمجازفة الهيئية عند شخص قد تكون خطرا غير مقبول عند آخر. والأسوأ من ذلك أن المجموعة المعرضة للخطر غالبا ما تختلف عن المجموعة التي تحقق المكسب من روائه، وفي النهاية فإن كل شخص يكون حساسا بالنسبة للمجازفة التي يتعرض لها لا إراديا.

وعلى الرغم من هذه الموضوعات الصعبة والمحيرة أحيانا، فإن مقايضات الخطر/ والمكسب أصبحت عنصرا مشتركا في قرارات لاتحصى تؤثر علينا جميعا. ويتم إتخاذ بعض هذه القرارات نيابة عنا بواسطة مسئولينا المنتخبين في مجلس شيوخ الولاية وفي واشنطن العاصمة، وبعضها نقرره نحن لأنفسنا في صنایق الإقتراع. وأيضا كان موقع صنع هذه القرارات، فلا بد وأن تعكس خير العامة ورغبة الجماهير. وحتى ذلك ممكنا فإننا نحتاج إلى تحسين الأمية العلمية في مجتمعنا كله. ومن الواضح أن ذلك لابد وأن يتم في مرحلة مبكرة في مدارسنا؛ فيجب أن يلقى تعليم العلوم اهتماما أكثر.

وخلاصة الموضوع، لابد وأن نتذكر أن مستوى معيشتنا، وأعمالنا المسترايدة بثبات ترجع بشكل مباشر إلى تطورنا التقنية في الكيمياء. والتعامل مع المخاطر الكيميائية - المبني على خوف غير منطقي - يمكن أن يحرمانا من أنوية نستفيد بها صحتنا، ومن مصادر رئيسية للطاقة، ومن مصادر غذاء كثيرة، ومن بضائع مفيدة، ومن إنتاجية صناعية. وحتى نتجنب الركود ونقد هذه المكاسب، فإننا نحتاج إلى قرارات هادئة وحكيمة ومنطقية لتقرير متى نحتاج إلى تنظييم وما هو مقدار ما نحتاج إليه منها. ونستطيع الوصول إلى ذلك بالتعامل الحكيم مع معالجة المخاطرة / والمكسب.

Chemical & Engineering News

- "Bhopal" by W. Lepkowski (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 18-32, Dec. 2, 1985.
- "Stringfellow Cleanup Mishaps Show Need to Alter Superfund Law" by L.R. Ember (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 11-21, May 27, 1985.
- "Bhopal, A.C. and E.N. Special Issue" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 14-63, Feb. 11, 1985.
- "Dioxin, A.C. and E.N. Special Issue" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 20-64, June 6, 1983.
- "Acid Pollutants: Hitchhikers Ride the Wind" by L.R. Ember (C.& E.N. staff), vol. 59, pp. 20-31, Sept. 14, 1981.
- "William Lowrance: Probing Societal Risks," Interview, W. Lowrance, vol. 59, pp. 13-20, July 6, 1981.

Science

- "Risk Assessment and Comparisons: An Introduction" by R. Wilson and E.A.C. Crouch, vol. 236, pp. 267-270, April 17, 1987.
- "Ranking Possible Carcinogenic Hazards" by B.N. Ames, R. Magow, and L.S. Gold, vol. 236, pp. 271-289, April 17, 1987.
- "Perception of Risk" by P. Slovic, vol. 236, pp. 280-285, April 17, 1987.
- "Risk Assessment in Environmental Policy-Making" by M. Russell and M. Gruber, vol. 236, pp. 286-290, April 17, 1987.
- "Health and Safety Risk Analysis: Information for Better Decisions" by L.B. Lave, vol. 236, pp. 291-295, April 17, 1987.

الفصل السابع

فرص العمل والتعليم في الكيمياء

Career Opportunities and Education in Chemistry

مكتبات فى الفضاء

Libraries into Space

المكتبات فى الفضاء تبدو فكرة لا يمكن تصديقها، فقد يتعين علينا وضع مكتبات كاملة فى بيئة شبيهة بالفضاء خلال العقد التالى! ولم يطرح هذا الاقتراح الغريب لأن روادنا الفضائيين يحتاجون إلى مواد أكثر للقراءة، بل لأننا إذا لم نتمكن ذلك - أو شيئا يشبهه - فإن أغلب كتبنا لن تبقى حولنا لفترة طويلة حتى نراها بقيتنا. فهناك مشكلة تنذر بالخطر لم يعرف عنها الكثير تواجه الجنس البشرى اليوم؛ فإن أغلب الكتب - التى تم طبعها منذ عام ١٨٥٠ - تتحول إلى اللون الأصفر وتتفتت بقسوة إلى تراب. إن المكتبة بجامعة كاليفورنيا ببركلى وحدها فى وضع يهددها بفقد ستين ألف كتاب ودورية سنويا بالتحلل. ولا يحدث ذلك بسبب تلوث الهواء، فإن مصدر التخريب يرجع إلى الأوراق التى طبعت عليها الكتب. والآن، لكشف بعض الكيميائيين المهرة أنه - للدهشة - إن رحلة إلى بيئة شبيهة بالفضاء تقدم على الأقل أحد الحلول لهذه المشكلة المزعجة.

تلجأ عمليات تصنيع الورق المستخدمة عالميا منذ عام ١٨٥٠ إلى التفرية برتقج الشبه للحفظ على الحبر من "التريش" أو الانتشار على الورقة. وتتحد شب صناع الورق هذه - المكونة من كبريتات الألومنيوم - ببطة مع الرطوبة الموجودة فى الصفحات وفى الهواء لتكوين خُمض الكبريتيك، وتسهل هذه المادة الشرسة - بدورها - الهجوم على ألياف السليولوز فى الورق، فتكسرها إلى أجزاء أصغر وأصغر، وتحولها فى نهاية الأمر إلى تراب. ويرجع سبب حدوث ما بين خمسة وسبعين وخمسة وتسعين فى المئة من تدهور الأوراق "الحديثة" إلى مثل هذا الهجوم الحمضى.

ولقد طور الكيميائيون - فى السنوات الأخيرة - عددا من الطرق لمعادلة الحمض للكتب. وتوحى إحدى هذه الطرق - التى تم تطويرها فى معمل بحوث مكتبة الكونجرس - بأن مادة داي إيثيل الزنك الكيميائية قد تكون مثالية لهذه الوظيفة. ودائ إيثيل الزنك عبارة عن غاز، لذلك فإن جزيئاته قد تتخلل الكتب بسهولة - حتى الكتب المغلق. وبمجرد دخولها بين صفحات الكتب فقها تزيل الحمض من كل منها، وتحسب للمستقبل بأن تترك بقايا طوية من نوكسى كربونات الزنك. وتحفظ هذه البقايا - الموزعة بتجانس بين ألياف الأوراق - للكتب من أى هجوم حمضى مستقبلى.

ومن المثير للسخرية، أن هذا العمل المنفذ للحياة - داي بيل الزنك - يضطرم نارا بمجرد ملامسته للهواء، وينفجر حين يلامس الماء. فكيف يعمل الكيمياء بمركب لا يمكن أن يتعرض للهواء أو الماء؟ فى أعماق البيئة الفضائية بالطبع. ولقد وجد موقع مناسب فى مركز طيران جودارد بهيئة اناسا NASA، حيث تم إجراء طيران هيكلى لخمسة آلاف كتاب من مكتبة الكونجرس - ليس على صاروخ فى الفضاء، بل فى حجرة معملية مفرغة شبيهة بالفضاء.

ولقد تم تجفيف الكتب أولا تماما، بالثففة فى جو مفرغ لنحو ثلاثة أيام. وبعد ذلك تم إدخال داي بيل الزنك الغازى، والسماح له بالانتشار فى داخل الكتب ومع إزالة كل الأكسجين من الغرفة. وباستمرار تفاعل التبادل، فلن غار الإيثان غير الضار يتكون ويضخ بعيدا. وعندئذ تتكون طبقة - أوكسى - كربونات الزنك الواقية. لقد كانت للنتائج مشجعة جدا، وحين يتم إتقان هذه التقنية، فلن المكتبات فى أرجاء الولايات المتحدة الأمريكية سوف تنتظر قدما إلى تركيب إمكانيات هائلة لإزالة الحمض. إن هذه الإجراءات الحاقطة - مقرونة بأوراق "المخزون القلوى" الجديدة المستخدمة الآن فى الطباعة الحديثة - تعدنا بالحفاظ على التراث اللثين فى مكتبات العالم، متضمننا مكتبة الكونجرس الهائلة، لتستمتع بها الأجيال القادمة، وتستفيد منها، كما نفعل نحن اليوم.



الفصل السابع

فرص العمل والتعليم فى الكيمياء

Career Opportunities and Education in Chemistry

الكيمياء - كعلم محورى - يساعدنا على فهم العالم حولنا، ولأن نرى مكاننا فى هذا الكون، ونستجيب إلى احتياجات المجتمع البشرى. والأكثر من ذلك فإن الكيمياء تشكل أهمية فى النسيج الاقتصادى لأمريكا. وبغالبية فئان مهنة الكيمياء تقدم لنا سلكا وظفيا مشبعا ومجزيا للشباب المهتمين بالعلم وخدمة الإنسانية. وسوف نناقش هنا فرص العمل هذى، والأشكال التعليمية المصاحبة للكيمياء بوصفها مهنة من المهن.

الكيمياء : نشاط الأفراد الخلاقين المستقلين

Chemistry: An Activity of Creative Individualists

إن الصورة العامة للعالم مازالت متأثرة بعمق بهذى الدوى لمشروع منهنات الحرب العالمية الثانية، الذى آمدنا بالقبيلة الذرية، ومشروع أبوللو فى حقبة الستينيات الذى مكننا من وضع قدامنا على القمر. إلا أنه توجد - مفروسة فى أعماق هذا الكيان البراق، عالى التنظيم، ذائع الصيت - العديد من الاتجاهات العلمية التى احتفظت بطريقة ما بالخصائص الشخصية المتميزة للإبداعات الإنسانية التقليدية. (كم شعراء تم الاحتياج إليهم لكتابة هاملت؟ وكم فنانا لرسم الموناليزا؟ وكم عالما إقتراح النسبية؟). والكيمياء هى أحد هذه التخصصات. فلقد بقيت - بشكل ما - نشاطا فرديا شديد المنافسة يعتمد على الميلاء الفردية المستمرة، والإبداعية الشخصية. ويتطلب النشر العلمى فى هذا المجال عموما ما لا يزيد عن مؤلفين أو ثلاثة.

ولقد بقيت الكيمياء - على مستوى العالم - مثل "صناعة الجبن" : صناعة صغيرة، إبداعية، منتجة بشكل ملحوظ. وتظهر نجاحات الكيمياء المستمرة فى المعدل المتزايد لإكتشاف مركبات جديدة (انظر بداية الفصل الأول) على الرغم من الحقيقة بأنه فى - كل لحظة تجيء - يكون قد تم إنجاز تخليق الجزيئات السهلة وبقيت الأصعب. ويظهر هذا الدليل أن الكيمياء - فى نموذج المشروعات الصغيرة - هى مشروع استثمارى فى غاية الفاعلية، سواء أكان فى داخل الولايات المتحدة الأمريكية أو خارجها. ولذلك فإن التعبير "صناعة الجبن" يصف

نشاطا فرديا خاصا خلافا، أكثر منه نشاط مجموعة. وتنفي هذه الخصائص منافسة صحية، واستقلالية متحررة من العقائد الجامدة الراسخة المتعارف عليها. فتجعل هذه الخصائص للكيمياء مجالا نموذجيا تترعرع فيه الأصالة والمبادرة للعالم الشاب. فهو - أو هي - يمكن أن يتدخل بشكل حميم في كل خطوة من الاستقصاء والبحث، ويتحكم فيها، ويختار السؤال، ويقرر الاتجاه، ويقوم بتركيب الأجهزة وتشغيلها، ويجمع البيانات ويحللها، ويقرر دلالة النتائج.

جدول ١٧ : العلماء والمهندسون العاملون في مجالات مختلطة (١٩٨٠)

صاحب العمل	كيميائيون	مهندسون كيميائيون	رياضيون	علماء بيولوجيا	فيزيائيون وفلكيون
التجارة/الصناعة	٨٦,٦٤٠	٦٣,٧١٠	٤٢,١٩٠	٣٩,٣٥٠	٢٢,٤٠٠
أكاديمية (المصطلح على شكل كورس)	٢٦,٩٤٠ (٧,٨٠٠)	٣,٩٨٠ (١,٦٦٥)	٥٢,٢٣٠ (٩,١٤٠)	٩٥,٧٤٠ (٢٨,١٣٥)	٢٤,١١٠ (٧,٩٩٥)
الحكومة الفيدرالية	٩,٠٧٥	٢,٠٢٥	١٢,٥٨٠	١٦,١٦٠	٦,٥٨٥
حكومات الولايات والمحليات	٧,٩٤٠	١,٠١٥	٤,٩٨٥	١٣,٦٨٥	١,١٧٥
هيئات أخرى لا تسمى للتربيع	٧,٦٦٠	٥٨٠	٤,٥١٠	٢٢,٦٢٠	٣,١١٥
الحرية	١,٥٦٠	٥١٠	١,١٩٠	١,٥٢٠	٥٩٠
غيرها	١,٩٨٥	٥٨٠	١,١٨٥	١,٥٢٥	٨٣٥
المجموع	١٤١,٨٠٠	٧٢,٤٠٠	١١٨,٨٧٠	١٩٠,١٠٠	٥٨,٨١٠

المصادر

U.S. Scientists and Engineers 1980, NSF Report No. 82-314, Table B-12.
Academic Science: Scientists and Engineers, January 1981, Washington, D.C.: National Science Foundation.
Detailed Statistical Tables, NSF Report No. 82-305, Table B-5, 1981, Washington, D.C.: National Science Foundation
Science, Engineering, and Humanities Doctorates in the United States: 1981 Profile, 1982, Table 1.5A
Washington, D.C.: National Academy of Sciences.

ولقد حسم تجدل حول استجابة الكيمياء لاحتياجات مجتمعا ورغبتة - بوضوح من خلال الاحصاءات لعدد انكيميائيين المحترفين اذى تم توظيفهم من قبل صناعة. ويترن جدول ٧ - ١ اعداد شلما و المهندسين الذين تم توظيفهم فى مجالات مختلفة. ويظهر السطر الأول - أنه فى عام ١٩٨٠ - قد وظف قطاع التجارة والصناعة عددا من الكيميائيين والمهندسين انكيميائيين يزيد مرة ونصف عن مجموع الرياضيين وعلماء البيولوجيا والفيزيائيين والفلكيين. وبالطبع فإن هذا النمط هو مجموع قرارات توظيف منفردة عديدة بواسطة الصناعة التى لا توجد وتعيش إلا إذا قامت بتسويق منتجاتها التى يحتاجها سكان العالم. وتعنى هذه الأرقام أنه عندما يفكر شاب صغير فى دخول العالم الوظيفى المهنى لتعلم الكيمياء، فإنه يمكن أن يتأكد أن هناك مكانا ما يذهب إليه*.

وهذا التباين [بين اعداد الوظائف المتاحة للكيميائيين بالنسبة لغيرهم] له دلالة مماثلة إذا نظرنا إلى توظيف لعلماء المحترفين على مستوى الدكتوراة (Ph D) فى عام ١٩٨١، قام قطاع الأعمال والصناعة بتوظيف ٢٤٠٣٢٠ (أربعة وعشرين ألفا وثلاثمائة وعشرين) كيميائيا حصلا على درجة الدكتوراة، وهو ما يزيد عن مجموع الحاصلين على الدكتوراة من الرياضيين وعلماء البيولوجيا والفيزيائيين والفلكيين مجتمعين. وبشر هذا الرقم إلى أن الصناعة قد وظفت ستة وخمسين فى المائة من بين الكيميائيين الحاصلين على الدكتوراة البالغ عددهم ٤٣٠٠٠ (ثلاثة وأربعين ألفا ومائتين)، (النسبة المناظرة للتخصصات الأربعة المذكورة من قبل هى واحد وعشرين فى المائة). ولقد كانت المؤسسات الأكاديمية هى أكبر جهة توظيف فى ذلك، ففى عام ١٩٨١ تم توظيف ١٤٠٧٧٥ (أربعة عشر ألفا وسبعمئة وخمسة وسبعين) كيميائيا حصلا على شترة - رتبة وثلاثين فى المائة من المجموع الكلى.

ونظرا للإمكانية الواضحة لتعاقد الاقتصادى الإنجلى من البحوث الكيميائية، فإن الصناعة الكيميائية تستثمر بشدة فى بحوثها الخاصة لدخل مكن العمل - فى عام ١٩٨٢ استثمرت الصناعات المنتجة لتكنولوجيا وتوابعها نحو ٤٠٢ بليون دولار فى البحوث والتطوير المشتركة، وقد يصنف ما يقرب من ثلاثمائة مليون دولار منها على أنها بحوث أساسية، بينما يصنف الباقي فى مجال البحوث التطبيقية وتطوير منتجات جديدة. وتشير هذه الإحصاءات ثابته إلى أن البحوث فى الكيمياء لها عقدها فى العمليات المستقبلة والمنتجات المستخدمة بواسطة المجتمع. وهى تظهر أيضا أن المعامل الصناعية تقدم ميدانا هاما للبحوث الكيميائية.

درجات البكالوريوس في الكيمياء

The Bachelors Degree in Chemistry (AB or BS)

يبدأ الإعداد للسلك المهني في الكيمياء بدرجة جامعية تستغرق فترة الدراسة فيها أربعة سنوات، وتؤدي إلى درجة بكالوريوس في الفنون (AB) أو بكالوريوس في العلوم (BS) على أن تكون الكيمياء هي الموضوع الرئيسي في كلتا الحالتين. وتميل الدرجة الأولى إلى التركيز على الإسهامات وبها مرونة أكثر لبعض الأشياء. وكلتا هاتين الخاصيتين لهما قيمة كبيرة كما سيتم مناقشته فيما يلي.

نظرا للطبيعة الأساسية للكيمياء وتمرکزها بين العلوم، فإن دروس الكيمياء الأولية لا يتم احتكارها بواسطة الطلبة الذين تشكل الكيمياء موضوع دراستهم الجامعية الرئيسي، بل بالأحرى أن يدرسها الطلاب الذين يصبون إلى امتحان وظائف في مجالات قريبة من الكيمياء. فمعرفة التكوين الذري للعالم حولنا هو ضرورة في أغلب المناهج العلمية المتقدمة التي يدرسها الطلاب الملتحقون بالعلوم الصحية والبيولوجية، والفيزياء، والهندسة، والجيولوجيا، وعلوم البحار، بل وحتى الفلك. يعني ذلك أن محتويات المناهج التي يتم التعرض لها في السنتين الأوليتين في دراسة الكيمياء تميل إلى أن تكون علمية، ومناسبة لمجال واسع من اهتمامات الطلاب. وهذه بلاشك ميزة لكل شخص يدرس البرامج الابتدائية. وأحد المشاكل في التعليم العالي الحديث هي الميل إلى فرض التخصص في مرحلة مبكرة أكثر من اللازم، فيجب أن يسمح منهج الكلية بالتحرك السهل نحو غاية مهنية أكثر ملائمة حين تتسع الخبرة ويزداد النضج لدى الطالب بما يكفي لتكوين أساسا أكثر صلاحية لهذه الاختيارات الهامة في الحياة. ويمكن أن تسمح مناهج الكيمياء الأولية بهذه الحركة.

ومن الطبيعي أن السنتين الأخيرتين للدرجة الأساسية في الكيمياء تعطى التركيز المطلوب لتكوين خبرة ذاتية تتعلق بالمجالات الرئيسية في الكيمياء. وتحتل المناهج المعملية مكانا خاصا في هذا العلم الحثي، كما يعتبر إتاحة استخدام التجهيزات الحديثة (بما فيها الكمبيوتر) عنصرا حاسما [في الدراسة]. وتوفر هذه الأنشطة المعملية أيضا تعرضا مذهباً للتجارب المحيرة التي تشكل مسرح الكيمياء اليومي، وكذلك للتغيرات الملونة التي تحدث في بوتقة التفاعل وفي الطبيعة. وبعد ذلك، فمن المهم أن يصبح العالم الناشئ راسخا في الأسس التي تقوم تفكير الكيميائي: التركيب الجزيئي والترابط، وأن يكون مؤسسا في ميكانيكا الكم، والقوى المحركة للتغير الكيميائي، وأن يكون مؤسسا في الديناميكا الحرارية الكيميائية. وفي النهاية يجب أن تكون هناك فرصة للمشاركة في بحوث ما قبل التخرج للحصول على الدرجة الجامعية الأولى [البكالوريوس].

إلا أنه من المهم أن ندرك أننا في فترة تغيير متسارع، تختفي فيه الحدود بين التخصصات. ويجب على كل طالب أن يتأكد أن مناهجه بها مرونة كافية ليرتبط بدراسات في التخصصات المقابلة مثل البيولوجيا، والبيولوجيا الجزيئية، وفيزياء الحالة الجلمدة، والكيمياء الأرضية، وعلوم البيئة. وبنفس القدر من الأهمية

توجد الحاجة إلى إخبار بعض الوقت لبرامج في الإنسانيات. ولا توجد ملحوظة وحيدة يتكرر سماعها من العلماء ذوي الخبرة (وأصبح العمل) أكثر من ملاحظة أن القدرة على الاتصال - الكتابة والحديث بوضوح - لها نفس القدر من الأهمية مثل أي مركب آخر في التعليم الطبي.

درجات الدكتوراة في الكيمياء

The Doctoral Degree in Chemistry (Ph.D)

لا يوجد مجال للشك أن المستويات العالية للنشاط المهني في الكيمياء تعتمد مباشرة على الخبرة التعليمية المعروسة في برامج الدكتوراة. وترجع جذور هذا الاعتماد إلى الإيقاع السريع للتقدم العلمي خلال امتداد فترة السلك الوظيفي المهني للكيميائي. ويتطلب هذا الإيقاع القدرة على مجازاة الأفكار الجديدة وتطويرها، وهو قلب عمل رسالة الدكتوراة في الكيمياء.

ويقدم التعليم للدراسات العليا في الكيمياء تشكيلا قويا للسلك الوظيفي [والمسلك المرضي] من خلال التفاعل مع أحد العلماء الناضجين الذين يعملون بابتنائية عالية في مجال بحثي نشط. وهناك عنصر هام، وهو التفاعل على المستوى الفردي بين مشرف البحث وطالب الدراسات العليا. إن عضو هيئة التدريس سوف يشجع - بطريقة تعتمد إلى حد كبير على التواصل الشخصي - الاستقلالية والإبداعية في طالب الدراسات العليا بينما هو يوجهه نحو مشاكل يمكن حلها، ويمكن تفسيرها، وذات دلالة لتقدم للجهات العلمية القائمة. ومع نضوج الطالب أو الطالبة، فإنه يتحمل مسؤولية أكثر في اختيار السؤال [البحثي] التالي اللازم مجابته، والمنهج التجريبي الذي يجب اتباعه، وفي التخلص من المشاكل حين تظهر، وفي تفسير النتائج حين يتم الحصول عليها.

وفي نفس الوقت، يكون طالب الكيمياء المثالي للدراسات العليا عضوا في مجموعة تعمل مع نفس مرشد البحوث على مشكل متصلة ببعضها بعضا، تعتمد على طرق عملية ونظرية متقاربة. وقد تتضمن هذه المجموعة العديد من طلاب دراسات عليا آخرين، ودارسين لما بعد مستوى الدكتوراة. ويعتبر انتقال الأفكار والطرق العملية خلال هذه المجموعة المتناظرة جزءا آخرًا حيويًا، ونالما، في الدراسات العليا في الكيمياء.

ويستكمل حاليا جزءا كبيرا من الحاصلين على درجة الدكتوراة تحضيرهم للتعليمي بقضاء سنة أو سنتين في دراسات ما بعد الدكتوراة في جامعة أخرى، أو معمل قومي، أو الصناعة. وأصبح ذلك أيضا جزءا هاما لتطوير المستقبل المهني للكيميائي. فهو يسمح للطالب بتوسيع تفاهه بالمغامرة في مجالات مختلفة عن مجال بحث الرسالة، وذلك بالتدخل مع باحثين متجيين آخرين في مواقع مختلفة، وبتحمل مسؤولية أكثر لكتمالا في غضون البرنامج البحثي. ويؤدي إمتزاج التعاون الجامعي الوثيق مع أستاذ نشط بحثيا، متبوع بعمل بحوث

مستقلة لما بعد الدكتوراة، إلى التعرف على الكيمياء على أنها وصفة ممتنزة لتشجيع الخلق الفردي، وإزدهاره، لدى العلماء انشبال الموهوبين.

درجات دكتوراه الكيمياء في نظام الولايات المتحدة الأمريكية التعليمي

Chemistry Doctorates in US Education

يبين جدول ٧ - ٢ أعداد درجات الكيمياء الممنوحة في الكيمياء خلال الفترة من عام ١٩٦٠ إلى عام ١٩٨٠. ولا يفترض أن أغلب درجات الدكتوراة قد مرت من خلال الحصول على درجة الماجستير. بل العكس هو الصحيح، فدرجات الماجستير هي درجة الدراسات العليا النهائية بالنسبة للكثيرين، وعادة ما يتم الحصول عليها بعد سنتين أو ثلاثة من الحصول على درجة البكالوريوس. والجزء الأغلب من الحاصلين على الدكتوراة يدخلون إلى الدراسات العليا بعد درجة البكالوريوس التي تستغرق أربعة سنوات، ويستكملون الدكتوراة بعدها فيما بين أربعة أو خمس سنوات.

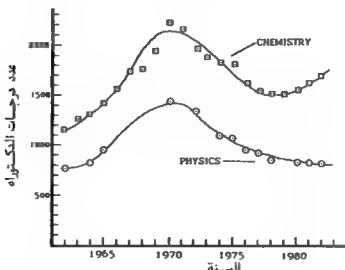
جدول ٧ - ٢ : عدد الدرجات الممنوحة في الكيمياء ١٩٦٠ - ١٩٨٠ (بالآلف)

السنة	البكالوريوس	الماجستير	الدكتوراه
١٩٦٠	٧٦٠٣	١٢٢٨	١٠٤٨
١٩٦٤	٩٧٢٤	١٥٨٦	١٣٠١
١٩٦٨	١٠٨٤٧	٢٠١٤	١٧٥٧
١٩٧٢	١٠٧٢١	٢٢٥٩	١٩٧١
١٩٧٦	١١٠٧	٢٢٩٦	١٦٢٣
١٩٨٠	١١٤٤٦	١٧٢٣	١٥٥١

ويظهر جدول ٧ - ٢ أنه - في السنوات الأخيرة - يستمر حوالي واحد من كل سبعة من الحاصلين على درجات البكالوريوس في دراسة للحصول على درجة الدكتوراة. وبالنسبة للهندسة الكيميائية فإن هذا الجزء

يكون حوالي ١/١٢، والعلوم البيولوجية ١/١٣، والرياضيات ١/٢٧. والنسبة الكبيرة في الكيمياء تعكس القيمة المباشرة للتعليم العالي في مهنة الكيمياء والحاجة إليه.

ولقد تغير التوجه في عدد درجات الدكتوراه الممنوحة سنوياً بشكل حاد خلال العقد الماضي. ففي حقبة الستينيات تضاعف عدد الحاصلين على الدكتوراه في الكيمياء، ليصل إلى الذروة عند ألفين ومائتين درجة دكتوراه في عام ١٩٧٠. ثم كان هناك انحدار - ويبدو أنه أصبح مستويًا عند نهاية حقبة السبعينيات ليستقر عند نحو ألف وخمسمائة درجة دكتوراه في العلم - والآن بدأ في الارتفاع مرة ثانية. ومن الصعب تفسير هذه التوجهات بعيدة الأمد لأنها تمتد لفترة ذات تغيرات سكانية، واجتماعية، واقتصادية معقدة إلا أنها تشير - في كل الأحوال - إلى أن الانحدار في درجات الدكتوراه خلال حقبة السبعينيات قد انتهى، وأن الالتحاق بدرجات الدكتوراه للكيمياء يرتفع ثانية، ولعله استجابة لتوقعات إيجابية في هذا السلك الوظيفي.



درجات الدكتوراه في الكيمياء والفيزياء

الأنماط التعليمية لما بعد درجات البكالوريوس للكيميائيين

Post-Baccalaureate Educational Patterns for Chemists

إن خبرة الحاصل على الدكتوراه في الكيمياء تشمل ثلاثة عناصر أساسية: التعليم، الواجبات الدراسية، وبحوث الرسالة، بينما توجد تباينات محسوسة [بين المعاهد المختلفة]. ففي كثير من مدارس الدراسات العليا يوجد متطلب تدريسي [أي يقوم الطالب بالمعونة في التدريس] لعام واحد، وبشمل أحياناً الحاصلين على منح، والمبرر لهذا العنصر يحتوى على عدة مركبات: التدريس هو خبرة تعليمية قيمة للحصول على البكالوريوس،

فهو يساعد على توفير المسلك الأكاديمي كهدف لمسلك العمل، وتقدم له معونة مالية، كما أنها تساعد أكاديم الكيمياء في القيام بدورها الرئيسي في تعليم الكيمياء للمراحل الجامعية الأولى المجالات المتصلة بمستوى البكالوريوس. ومن ناحية الدعم المالي، فإن التدريس يستطيع أن يوفر ٢٠ (عشرين) في المائة تقريبا من الدعم المالي الذي يحصل عليه الطلاب خريج الكيمياء عادة.

وهناك الكثير من الخطوات التأهيلية التي قد يتطلبها استكمال دراسة الدكتوراة في الكيمياء بنجاح: امتحانات القبول، تدريبات النجاح في المناهج الدراسية، الاختبارات التتابعية، الاختبارات الأولية، تسليم الرسالة، والدفاع الأخير عن الرسالة [المنقشة] وتقييم من المدارس تستخدم كل هذه الوسائل. وهناك تباينات محسوسة بين الأهمية النسبية للوسائل المستخدمة من بينها. وعادة، فإن الاختبارات التتابعية (التراكمية) التي يتم إجراؤها خلال العام الأولين (إذا استخدمت) تكون أكثر دلالة من غيرها، وكذلك الاختبار التمهيدي الذي يتم إجراؤه في خلال العام الثاني أو الثالث. وبالطبع فإن الاستكمال الحتمي لدراسة الدكتوراة يعتمد على تقديم رسالة مناسبة مبنية على البحوث. والرسالة هي تقرير مكتوب يتناول بالتفصيل الإنجازات البحثية الهامة التي حققها طلاب الدراسات العليا. وغالبا ما يتم نشر أجزاء من الرسالة في أدبيات البحوث.

وبالإضافة إلى الحصول على عقد مالي مقابل القيام بواجبات التدريس (كمساعد تدريس، TAS)، فإن أغلب طلاب الدراسات العليا في الكيمياء إما حاصلون على منح توفر لهم مساعدة مالية (من مؤسسة العلوم القومية - معاهد الصحة القومية... إلخ) أو حاصلون على منح مساعدات بحوث (RA) مالية ('رواتب'). ويتم تدعيم عدد من هذه الرواتب عن طريق منح صناعية، إلا أن أغلبها يستقى من المنح الفيدرالية المهداة إلى أحد أعضاء هيئة التدريس لدعم طلاب الدراسات العليا الذين يعملون تحت إشرافه. وفي جامعات البحوث الرئيسية، فإنه من الضروري لجميع طلاب الدراسات العليا في الكيمياء أن يتلقوا رواتب مستمرة، ودعمًا للمصاريف الدراسية طوال فترة دراستهم العالية. وتشير أفضل البيانات المتوافرة خلال الفترة من عام ١٩٧٤ حتى عام ١٩٨٠، إلى أنه في المتوسط - على المستوى القومي - يحصل ما بين ثلثي وثلاثة أرباع طلاب الدكتوراة بأمريكا على مرتبات مساعد تدريس أو مساعدى البحث في الوقت الحالي.

اتجاهات المسلك الوظيفي Career Directions

يحقق الحصول على درجة علمية في الكيمياء فرصة للاتحاق بالعديد من دروب الوظائف المرضية والمجزية. ويختار العديد من طلاب مرحلة البكالوريوس الكيمياء كموضوع رئيسي للحصول على أساس جيد للتوظيف أو لمواصلة دراسات متقدمة في مجالات قريبة متباعدة أو كلاهما معا. وهناك حاجة إلى الكيميائيين في مجالات مثل حماية البيئة، والعلوم الصحية (بما فيها علوم السميات)، والعلوم البيولوجية (بما فيها الهندسة

الوراثية)، وعلوم الإنتقال (بما فيها الطيران)، وصناعات أشباه الموصلات. وبالطبع فإن الصناعات الكيميائية تقدم تدينا واسعا من الوظائف لمساعدتها فى تصنيع منتجاتها وتسويقها، وللمساعدة فى اكتشاف منتجات جديدة يحتاجها العامة.

وهناك سلك وظيفى ثان له أهمية اجتماعية، وهو مجال التعليم. فربما تكون الحاجة إلى مدرسى العلوم فى مستويات المدارس العالية، والمدارس المتوسطة، هى أكثر من أى مجال تعليمى آخر. فالشخص الحاصل على درجة البكالوريوس فى الكيمياء، والذى يستمر فى الدراسة للحصول على مؤهل للتدريس (عادة علما إضافيا من الدراسة المتقدمة) يمكنه مؤكدا الإختيار من بين وظائف التدريس.

والبحوث هى المسلك الوظيفى الرئيسى الذى يستمر فيه هؤلاء الذين يذهبون إلى درجة دراسية متقدمة (الماجستير أو الدكتوراة). ويتم إجراء البحوث فى الكيمياء فى سلحات مختلفة: للمختبرات الصناعية، والمختبرات الخاصة (غير المخصصة للربح)، والمختبرات القومية أو التيدوالية الأخرى، وفى كلياتنا وجامعاتنا. ويظهر التقدم خلال هذا التتابع، أن البحوث تميل أكثر نحو الفهم الأساسى للطبيعة، بينما تميل بدرجة أقل نحو المشاكل العملية أو الهادفة. وفى الولايات المتحدة الأمريكية - أكثر من أى مكان فى العالم - يتم إجراء أكثر البحوث أصالة فى الجامعات، وبالتالى تتزاور وظيفة البحوث الأساسية بتعليم الجيل التالى من العلماء. ومن ثم فإن الجامعات تجدد باستمرار جعبتنا من رجال العلم بعلماء شبان سبوت بحوث رسائلهم أغوار حدود معارفنا.

قراءات إضافية

ACS Information Pamphlets

"Futures Through Chemistry: Charting a Course," 12 pages, March 1985.

"Careers in Chemistry: Questions and Answers," 4 pages, May 1984.

"Chemical Careers in the Life Sciences," 18 pages, 1984.

"Careers in Chemical Education," 13 pages, Spring 1982.

"Graduate Programs in Chemistry," 39 pages, 1983.

Pamphlets available from:

American Chemical Society
Educational Division
1155 16th Street, NW
Washington, DC 20036

Bibliotheca Alexandrina



0210147